

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

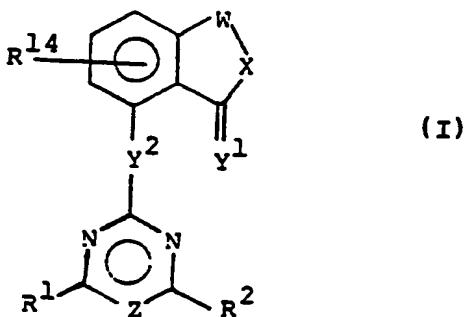


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(S1) Internationale Patentklassifikation 5 : <b>C07D 405/12, 409/12 A01N 43/54, 43/66</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 91/05781</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>2. Mai 1991 (02.05.91)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/CH90/00222</b>		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US.
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>19. September 1990 (19.09.90)</b>		
(30) Prioritätsdaten: <b>3716/89-5 12. Oktober 1989 (12.10.89) CH</b>		
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): DR. R. MAAG AG [CH/CH]; Niederhasistr. 2, CH-8157 Dielsdorf (CH).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ) : LÜTHY, Christoph [CH/CH]; Gfennstrasse 43, CH-8603 Schwerzenbach (CH). OBRECHT, Jean-Pierre [CH/CH]; Sempacherstrasse 50, CH-8032 Zürich (CH).		
(74) Anwalt: CIBA-GEIGY AG; CH-4002 Basel (CH).		

(54) Title: PYRIMIDINE AND TRIAZINE DERIVATIVES WITH HERBICIDAL AND PLANT GROWTH REGULATING PROPERTIES

(54) Bezeichnung: PYRIMIDIN- UND TRIAZIN-DERIVATE MIT HERBIZIDER UND PFLANZENWACHSTUMSREGULIERENDER WIRKUNG



(57) Abstract

The invention relates to compounds of formula (I), in which W, X, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>14</sup> have the meanings set out in the description, and their manufacture, weed killers and plant growth regulators containing such compounds as active substances, and the use of the active substances or agents to kill weeds and regulate plant growth.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), worin W, X, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>14</sup> die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen besitzen, und deren Herstellung. UnkrautbekämpfungsmitTEL und pflanzenwachstumsregulierende Mittel, die solche Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, und die Verwendung der Wirkstoffe bzw. Mittel zur Unkrautbekämpfung und zur Regulation des Pflanzenwachstums.

\* Siehe Rückseite

## BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentralafrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TC	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark				

- 1 -

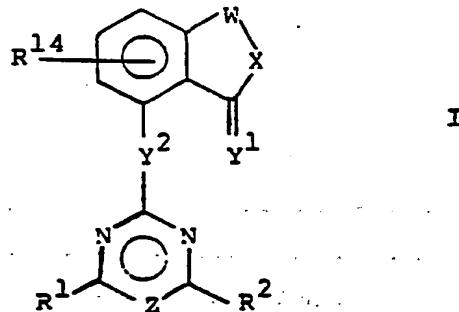
5

PYRIMIDIN- UND TRIAZIN-DERIVATE MIT HERBIZIDER UND  
PFLANZENWACHSTUMSREGULIERENDER WIRKUNG

10

15 Die vorliegende Erfindung betrifft heterocyclische Verbindungen, und zwar 2-Heterocyclyoxy/thio-pyrimidine und -1,3,5-triazine der allgemeinen Formel

20

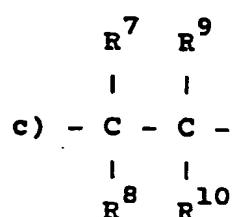
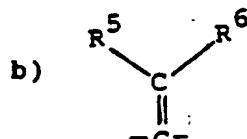
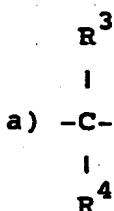


25

worin

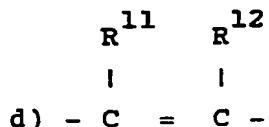
W eine der zweiwertigen Gruppen a) - d)

30



35

- 2 -



- 5 X, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> jeweils Sauerstoff oder Schwefel.  
 Z CR<sup>13</sup> oder Stickstoff.
- 10 R<sup>1</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, C<sub>1-3</sub>-Alkyl, Halogenmethyl,  
 Methoxymethyl, C<sub>1-3</sub>-Alkoxy, Difluormethoxy oder  
 Methylthio.
- 15 R<sup>2</sup> Methyl, C<sub>1-2</sub>-Alkoxy, C<sub>1-2</sub>-Fluoralkoxy,  
 C<sub>1-2</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1-2</sub>-alkyl)amino oder  
 N-Methoxymethylamino.
- 20 R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, gegebenenfalls  
 substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>2-3</sub>-Alkenyl,  
 C<sub>2-3</sub>-Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl,  
 Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkoxy,  
 C<sub>1-6</sub>-Alkylthio, Phenoxy, Phenylthio, Cyano, Rhodano,  
 Formyl, Carboxy, C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyl, Carbamoyl,  
 Formyloxy, C<sub>2-5</sub>-Alkanoyloxy,
- 25 R<sup>4</sup> C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyloxy, C<sub>2-3</sub>-Alkylcarbamoyloxy,  
 Di(C<sub>1-2</sub>-alkyl)carbamoyloxy oder  
 Di(C<sub>1-2</sub>-alkoxy)phosphonyl.
- R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1-6</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl.
- 25 R<sup>6</sup> Wasserstoff oder Methyl.
- R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder  
 C<sub>1-3</sub>-Alkyl.
- R<sup>10</sup> Wasserstoff oder C<sub>1-3</sub>-Alkoxy.
- 30 R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder  
 C<sub>1-3</sub>-Alkyl.
- R<sup>13</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl
- und
- R<sup>14</sup> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-2</sub>-Alkyl oder  
 C<sub>1-2</sub>-Alkoxy bedeuten.
- 35

Die erfindungsgemässen Verbindungen, also die Verbindungen der Formel I, sind herbizid wirksam und eignen sich als Wirkstoffe von Unkrautbekämpfungsmitteln. Des weiteren haben die erfindungsgemässen Verbindungen pflanzenwachstums-  
5 regulierende Wirkung; sie eignen sich also u.a. als Mittel zur positiven Beeinflussung des Wachstums von Nutzpflanzen. Somit umfasst die Erfindung auch Unkrautbekämpfungsmittel und pflanzenwachstumsregulierende Mittel, welche erfindungsgemäss Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, ein  
10 Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie die Verwendung der Verbindungen bzw. Mittel zur Bekämpfung von Unkräutern bzw. zur Pflanzenwachstumsregulation.

In der obigen Formel I umfasst "Halogen" als solches  
15 oder als Teil einer komplexeren Gruppe, z.B. Halogenmethyl, Fluor, Chlor, Brom und Jod, wobei im allgemeinen Fluor und Chlor bevorzugt sind. Die Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylreste können geradkettig oder verzweigt sein, wobei dies auch für den bzw. jeden Alkylteil der Alkoxy-, Alkylthio-,  
20 Alkoxycarbonyl- und weiterer Alkyl-enthaltener Gruppen gilt. Die bevorzugten C<sub>2-3</sub>-Alkenyl- und -Alkinylgruppen sind Vinyl bzw. Aethinyl. Eine Halogenmethyl- oder Fluoralkoxygruppe kann ein oder mehrere Fluoratome aufweisen, wobei als Beispiele solcher Gruppen Chlormethyl,  
25 Trifluormethyl und Difluormethoxy genannt seien. Bei gegebenenfalls substituiertem C<sub>1-6</sub>-Alkyl (R<sup>3</sup>) handelt es sich insbesondere um eine Alkylgruppe, die mit Halogen (insbesondere Chlor), Hydroxy, Methoxy, Aethoxy, Nitro, Cyano, Vinyl, Aethinyl, Carboxy, C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyl  
30 (insbesondere Methoxy- oder Aethoxycarbonyl) oder einer gegebenenfalls (insbesondere mit Methoxy) substituierten Phenylgruppe substituiert sein kann. Die bevorzugte gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe ist gegebenenfalls substituiertes Methyl oder Aethyl, insbesondere die erstere  
35 Gruppe. Bei gegebenenfalls substituiertem C<sub>1-6</sub>-Alkoxy (R<sup>3</sup>) handelt es sich insbesondere um eine Alkoxygruppe, die mit Halogen (insbesondere Fluor oder Chlor), Vinyl,

- 4 -

Aethinyl, Cyclopropyl, Phenyl, C<sub>1-2</sub>-Alkoxy,  
 C<sub>1-2</sub>-Alkylthio, Cyano, Carboxy, C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyl  
 (insbesondere Methoxy- oder Aethoxycarbonyl), Carbamoyl,  
 N-(C<sub>1-2</sub>-Alkyl)carbamoyl, N,N-Di(C<sub>1-2</sub>-alkyl)carbamoyl  
 5 oder C<sub>3-5</sub>-Alkyldeniminoxy substituiert sein kann. Eine  
 gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe (R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>) kann  
 als Substituenten insbesondere Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy  
 oder Trifluormethyl aufweisen. Die bevorzugten C<sub>2-5</sub>-Alka-  
 noyloxy-, C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyloxy-, C<sub>2-3</sub>-Alkylcarba-  
 10 moyloxy-, Di(C<sub>1-2</sub>-alkyl)carbamoyloxy- und  
 Di(C<sub>1-2</sub>-alkoxy)phosphonylgruppen (R<sup>3</sup>) sind Acetyloxy  
 oder Propionyloxy; Methoxycarbonyloxy oder  
 Aethoxycarbonyloxy; Methylcarbamoyloxy;  
 Dimethylcarbamoyloxy; bzw. Dimethoxy- phosphonyl.

15 Das allfällige Vorhandensein eines asymmetrischen  
 Kohlenstoffatoms in den Verbindungen der Formel I hat zur  
 Folge, dass die Verbindungen in optisch isomeren Formen  
 auftreten können. Durch das Vorliegen einer allfälligen  
 20 alipatischen C=C-Doppelbindung kann auch geometrische  
 Isomerie auftreten. Die Formel I soll diese und allfällige  
 weitere isomere Formen sowie Gemische davon umfassen.

Eine besondere Gruppe von Verbindungen der Formel I.  
 25 besteht aus denjenigen Verbindungen I, in denen W eine  
 Gruppe a) bedeutet, worin R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor,  
 Brom, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkyl (bei dem  
 ein allfällig vorhandener Substituent insbesondere Halogen,  
 Methoxy, Aethoxy, Nitro, Cyano, Methoxycarbonyl,  
 30 Aethoxycarbonyl, Phenyl oder Methoxyphenyl ist),  
 C<sub>2-3</sub>-Alkenyl, C<sub>2-3</sub>-Alkinyl, gegebenenfalls  
 substituiertes Phenyl (bei dem ein allfällig vorhandener  
 Substituent insbesondere Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy oder  
 Trifluormethyl ist), Hydroxy, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy.  
 35 C<sub>1-6</sub>-Alkylthio, Phenoxy, Phenylthio, Cyano oder  
 C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyl und R<sup>4</sup> Wasserstoff oder  
 C<sub>1-6</sub>-Alkyl, oder R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom,

- 5 -

$C_{1-6}$ -Alkyl, Hydroxy,  $C_{1-6}$ -Alkoxy,  $C_{1-6}$ -Alkylthio,  
Phenoxy, Phenylthio oder Cyano und  $R^4$  Trifluormethyl  
bedeuten; oder W eine Gruppe b), c) oder d) bedeutet, worin  
 $R^5-R^{12}$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen; und X  
5 Sauerstoff,  $Y^1$  und  $Y^2$  jeweils Sauerstoff oder Schwefel,  
Z  $CR^{13}$  oder Stickstoff,  $R^1$  Fluor, Chlor,  $C_{1-3}$ -Alkyl,  
Fluormethyl, Methoxymethyl,  $C_{1-3}$ -Alkoxy, Difluormethoxy  
oder Methylthio,  $R^2$  Methyl,  $C_{1-2}$ -Alkoxy oder  
 $C_{1-2}$ -Fluoralkoxy,  $R^{13}$  Wasserstoff, Fluor, Chlor oder  
10 Methyl und  $R^{14}$  Wasserstoff bedeuten.

Unabhängig voneinander bedeuten W vorzugsweise eine  
Gruppe a) oder b), insbesondere eine Gruppe a); X und/oder  
 $Y^1$ , insbesondere aber sowohl X als auch  $Y^1$ , vorzugsweise  
15 Sauerstoff;  $Y^2$  vorzugsweise Sauerstoff; Z vorzugsweise CH  
oder Stickstoff, insbesondere CH;  $R^1$  vorzugsweise  
Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy oder Difluormethoxy und  
 $R^2$  vorzugsweise Methoxy, Aethoxy, Methylamino,  
Dimethylamino oder N-Methoxymethylamino, wobei die  
20 Kombination  $R^1$  und  $R^2$ , bei der mindestens eine  
Methoxygruppe vorhanden ist, besonders bevorzugt ist;  $R^3$   
der Gruppe a) vorzugsweise Wasserstoff, Vinyl, Aethinyl,  
Hydroxy,  $C_{1-4}$ -Alkoxy, mit Halogen, Vinyl, Aethinyl,  
 $C_{1-2}$ -Alkoxy, Cyano, Carboxy oder  $C_{2-3}$ -Alkoxy carbonyl  
25 substituiertes  $C_{1-2}$ -Alkoxy,  $C_{1-2}$ -Alkylthio, Cyano,  
Carboxymethyl,  $C_{2-3}$ -Alkoxy carbonylmethyl oder Carbamoyl  
und  $R^4$  vorzugsweise Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ -Alkyl;  $R^5$   
der Gruppe b) vorzugsweise Wasserstoff oder  $C_{1-3}$ -Alkyl und  
 $R^6$  vorzugsweise Wasserstoff;  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  der  
30 Gruppe c) vorzugsweise jeweils Wasserstoff oder Methyl;  
 $R^{11}$  und  $R^{12}$  der Gruppe d) vorzugsweise jeweils  
Wasserstoff oder Methyl; und  $R^{14}$  vorzugsweise Wasserstoff  
oder Methyl, insbesondere Wasserstoff.  
35 Besonders bevorzugte einzelne Verbindungen der Formel I  
sind:

- 6 -

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,  
7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,  
3-Aethyl-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,  
7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-isopropyl-  
5 phthalid,  
7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-phthalid,  
7-[(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
phthalid,  
7-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
10 phthalid,  
3-Aethyliden-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-  
phthalid (insbesondere dessen (Z)-Isomeres),  
8-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-isochroman  
-1-on,  
15 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)thio]-3-methyl-phthalid,  
3-Aethoxy-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,  
7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3,6-dimethyl-  
phthalid,  
7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-3-  
20 methyl-phthalid,  
3-Carbamoyl-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-  
phthalid,  
3-(2-Chloräthoxy)-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-  
phthalid,  
25 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-propargyloxy-  
phthalid,  
7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-(n-propoxy)-  
phthalid,  
7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-(2-methoxy-  
30 äthoxy)-phthalid,  
7-[(4-Chlor-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
phthalid,  
7-[(4-Methoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,  
7-[(4-Aethoxy-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
35 phthalid,  
7-[(4-Chlor-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-  
phthalid.

- 7 -

7-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)thio]-3-methyl-phthalid.

7-[(4-Dimethylamino-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,

5       7-[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,

          7-[(4-Methoxy-6-methylamino-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,

10      7-[(4-Chlor-6-methylamino-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,

          3-Aethyl-7-[(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-phthalid,

          8-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3,4-dimethyl-isochroman-2-on,

15      7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-hydroxy-phthalid,

          7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methylthio-phthalid,

          7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-vinyl-phthalid,

20      3-Cyano-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,

          3-Cyanomethoxy-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,

          7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-(methoxycarbonyl-methoxy)-phthalid,

25      3-Aethoxycarbonylmethyl-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,

          7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-2-benzothiophen-1(3H)-on,

30      7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion,

          7-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion,

          7-[(4-Difluormethoxy-6-methoxy-pyrimidinyl)oxy]-3-methyl-phthalid,

35      8-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-4-methylisochroman-1-on und

          3-Acetoxy-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid.

- 8 -

Weitere Vertreter von Verbindungen der Formel I sind:

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-isobutyl-phthalid,

5 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-sek.butyl-phthalid,

diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen W eine Gruppe a), X, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> alle Sauerstoff, Z CH, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> beide Methoxy, R<sup>4</sup> und R<sup>14</sup> beide Wasserstoff und R<sup>3</sup> Brom, Chlormethyl, Trichlormethyl, Hydroxymethyl, Methoxymethyl, Cyanomethyl, Carboxymethyl, Methoxycarbonylmethyl, Allyl, Aethinyl, Propargyl, n-Butoxy, Cyclopropylmethoxy, Difluormethoxy, 2,2,2-Trifluoräthoxy, Methoxymethoxy, Methylthiomethoxy, 2-Methylthio-äthoxy, 10 Carboxymethoxy, 1-Carboxyäthoxy, 1-Methoxycarbonyl-äthoxy, Aethoxycarbonylmethoxy, 1-Aethoxycarbonyl-äthoxy, N-Methylcarbamoylmethoxy, 2-(N,N-Dimethylamino)-äthoxy, Formyl, Carboxy, Aethoxycarbonyl, Formyloxy, Acetyloxy, Methoxycarbonyloxy, Aethoxycarbonyloxy oder 15 20 N,N-Dimethylcarbamoyloxy bedeuten;

diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen W eine Gruppe a), X, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> alle Sauerstoff, Z CH, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> beide Methoxy, R<sup>4</sup> Methyl, R<sup>14</sup> Wasserstoff und R<sup>3</sup> Fluor, Vinyl, Hydroxy, Aethoxy, Methylthio, Carboxy oder 25 Methoxycarbonyl bedeuten;

3-Aethyl-7-[(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-phthalid,

30 7-[(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-3-trifluormethyl-phthalid,

3-Aethoxy-7-[(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-trifluormethyl-phthalid.

35 diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen W eine Gruppe a), X, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> alle Sauerstoff, Z CH, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> beide Methoxy, R<sup>3</sup> Methyl, R<sup>4</sup> Wasserstoff und R<sup>14</sup>

- 9 -

**4-Fluor, 5-Fluor, 6-Fluor, 6-Chlor, 4-Methyl, 5-Methyl,  
4-Methoxy, 5-Methoxy oder 6-Methoxy bedeuten;**

diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen W eine  
 5 Gruppe a), X, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> alle Sauerstoff, Z CH, R<sup>2</sup>  
 Methoxy, R<sup>3</sup> Methyl, R<sup>4</sup> und R<sup>14</sup> beide Wasserstoff und  
 R<sup>1</sup> Fluor, Aethyl oder Methylthio bedeuten;

diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen W eine  
 10 Gruppe a), X, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> alle Sauerstoff, Z CH, R<sup>1</sup>  
 Methoxy, R<sup>3</sup> Methyl, R<sup>4</sup> und R<sup>14</sup> beide Wasserstoff und  
 R<sup>2</sup> Methylamino, Dimethylamino oder Aethylamino bedeuten;

diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen W eine  
 15 Gruppe a), X, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> alle Sauerstoff, Z Stickstoff,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> beide Methoxy, R<sup>4</sup> und R<sup>14</sup> beide  
 Wasserstoff und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Aethyl, n-Propyl oder  
 n-Butyl bedeuten;

20        7-[(4-Methoxy-6-{N-methoxymethylamino}-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid.  
           7-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methoxy-  
           3-methyl-phthalid.  
           7-[(4,6-Dimethyl-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
 25 phthalid.

diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen W eine  
 Gruppe a), X, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> alle Sauerstoff, Z CH, R<sup>1</sup> und  
 R<sup>2</sup> beide Difluormethoxy, R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methoxy oder  
 30 Aethoxy, R<sup>4</sup> Wasserstoff, Methyl oder Aethyl und R<sup>14</sup>  
 Wasserstoff bedeuten:

diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen W eine  
 Gruppe a), X und Y<sup>1</sup> beide Sauerstoff, Y<sup>2</sup> Schwefel, Z CH,  
 35 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> beide Methoxy, R<sup>4</sup> und R<sup>14</sup> beide  
 Wasserstoff und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Aethyl,  
 Methoxycarbonylmethyl, Hydroxy, Methoxy, Aethoxy oder

- 10 -

Methoxycarbonyloxy bedeuten;

- 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)thio]-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion,  
5      7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)thio]-3-methyl-2-benzothiophen-1(3H)-on,  
      7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-2-benzothiophen-1(3H)-thion,  
10     3-Aethyl-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-isobenzofuran-1(3H)-thion,  
      7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-isobenzofuran-1(3H)-thion,  
      3-Aethyl-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-2-benzothiophen-1(3H)-on,  
15     7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-2-benzothiophen-1(3H)-on,  
      7-[(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)thio]-3-methyl-phthalid,  
      7-[(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)thio]-3-methyl-phthalid,  
20     7-[(5-Chlor-4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)thio]-3-methyl-phthalid,  
      7-[(4,6-Dimethoxy-5-fluor-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,  
      7-[(4,6-Dimethoxy-5-methyl-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,  
25     7-[(5-Chlor-4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,  
      7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyliden-phthalid,  
30     7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-propyliden-phthalid,  
      3-Butyliden-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,  
      3-Aethyliden-7-[(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-  
35     phthalid,  
      3-Methyliden-7-[(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-phthalid.

- 11 -

diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen W eine Gruppe c), X, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> alle Sauerstoff, Z CH, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> beide Methoxy, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> alle Wasserstoff, R<sup>14</sup> Wasserstoff und R<sup>10</sup> Wasserstoff, Methoxy oder

5 Aethoxy bedeuten;

8-[(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)oxy]-4-methyl-isochroman-1-on.

8-[(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)thio]-3-methyl-isochroman-1-on,

8-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-isochroman-1-on,

8-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-4-methyl-isochroman-1-on,

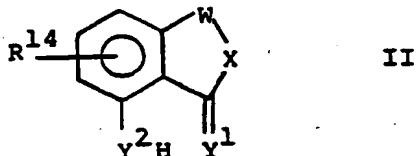
15 8-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-4-methyl-isochromen-1-on,

4-Aethyl-8-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-isochromen-1-on,

20 8-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3,4-dimethyl-isochromen-1-on und

8-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-isochromen-1-on.

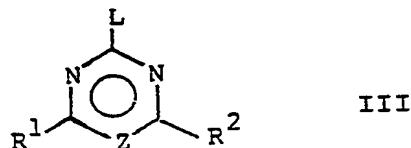
Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der  
25 Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin W, X, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> und R<sup>14</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

35 mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

- 12 -



5

worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und L eine Abgangsgruppe bedeutet, umsetzt.

10

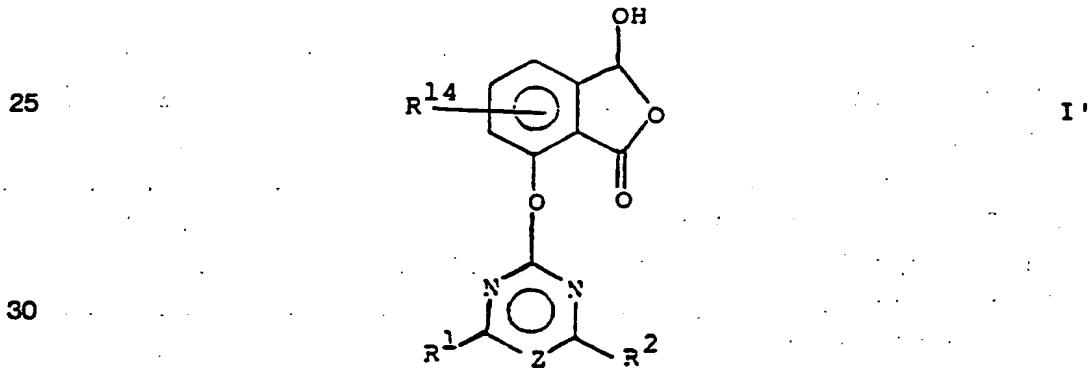
Unter dem Ausdruck "Abgangsgruppe" (L) ist insbesondere ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, oder eine jeweils gegebenenfalls substituierte Alkylthio-, Benzylthio-, Phenylthio-, Alkylsulfinyl-, Benzylsulfinyl-, 15 Phenylsulfinyl-, Alkylsulfonyl-, Benzylsulfonyl-, Phenylsulfonyl-, Alkylsulfonyloxy-, Benzylsulfonyloxy-, Phenylsulfonyloxy- oder 3-Alkylsulfonyl-1H-1,2,4-triazol-1-ylgruppe (z.B. 3-Methylsulfonyl-1H-1,2,4-triazol-1-yl) zu verstehen. Unter derartigen schwefelhaltigen Abgangsgruppen 20 L sind Methansulfonyl, Aethansulfonyl und Benzylsulfonyl besonders bevorzugt.

Die Umsetzung erfolgt zweckmässigerweise in einem inerten Verdünnungsmittel, in Gegenwart einer Base oder 25 eines reaktionsbeschleunigenden Zusatzes, und bei Temperaturen zwischen 0°C und 160°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C bzw. dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches. Als Verdünnungsmittel kommen insbesondere organische Lösungsmittel, vorzugsweise aprotische, wie aliphatische 30 oder cyclische Aether, z.B. Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran; aliphatische Ketone, z.B. Aceton und 2-Butanon; aliphatische Nitrile, z.B. Acetonitril und Propionitril; Dimethylformamid; Dimethylacetamid; und heteroaromatische Verbindungen, z.B. Pyridin und Lutidin, und als Basen 35 insbesondere Alkalimetallhydride, z.B. Natriumhydrid und Kaliumhydrid; Erdalkalimetallhydride, z.B. Calciumhydrid; Alkalimetallhydrogencarbonate, z.B. Natriumhydrogencarbonat

- 13 -

und Kaliumhydrogencarbonat; Alkalimetallcarbonate, z.B. Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat; Erdalkalimetallcarbonate, z.B. Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat; aliphatische tertiäre Amine, z.B. Triäthylamin; vollsubstituierte  
 5 Amidine, z.B. Diazabicycloundecen; und basische Heteroaromatene, z.B. Pyridin, in Betracht. Es eignen sich als reaktionsbeschleunigende Zusätze insbesondere Kronenäther und Phasentransferkatalysatoren, aber auch Substanzen, welche die Reaktion dadurch beschleunigen, dass sie die  
 10 Abgangsgruppe L vorübergehend ersetzen, bzw. im Falle von L = Halogen dadurch, dass sie die Abgangsgruppe L aktivieren. Ein Beispiel der erstgenannten Substanzen ist Dimethylaminopyridin. Beispiele der zweitgenannten Substanzen sind Silber- und Kupfersalze, wie Silbernitrat und  
 15 Kupfer(I)chlorid.

Weitere Verfahren zur Herstellung derjenigen erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I, in denen W eine Gruppe a) oder b) und X und Y<sup>1</sup> jeweils Sauerstoff  
 20 bedeuten, bestehen darin, eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>14</sup> und Z die oben angegebenen  
 35 Bedeutungen besitzen.

- 14 -

einer entsprechenden Alkylierungs-, Acylierungs-, Carbonylierungs-, Carbamoylierungs-, Halogenierungs-, Substitution-, Grignard- bzw. Wittig-Reaktion zu unterwerfen, und zwar analog den nachfolgend beschriebenen 5 diesbezüglichen Methoden, die im Zusammenhang mit der Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel II angewendet werden.

Ferner können diejenigen Verbindungen der Formel I, in 10 denen X und/oder Y<sup>1</sup> Schwefel bedeutet, durch Schwefelung der entsprechenden Verbindungen I, in denen X und/oder Y<sup>1</sup> Sauerstoff bedeutet, hergestellt werden

Die erhaltenen Verbindungen der Formel I können nach an 15 sich bekannten Methoden isoliert und gereinigt werden.

Sofern keine gezielte Synthese zur Isolierung reiner Isomerer durchgeführt wird, kann das Produkt als Gemisch zweier oder mehrerer Isomerer anfallen. Die Isomeren können 20 nach an sich bekannten Methoden aufgetrennt werden. Ge-wünschtenfalls können beispielsweise reine optisch aktive Isomere auch durch Synthese aus entsprechenden optisch aktiven Ausgangsmaterialien hergestellt werden.

25 Die Ausgangsmaterialien der Formel II sind teilweise neu, teilweise bekannt. So sind beispielsweise 7-Hydroxyphthalid und 3,7-Dihydroxy-phthalid (Verbindungen der Formel II, worin W Methylen bzw. Hydroxymethylen, X, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> jeweils Sauerstoff und R<sup>14</sup> Wasserstoff 30 bedeuten) aus E.L. Eliel et al., J. Org. Chem. 18, 1679 ff. (1953) bekannt geworden. Des weiteren ist die Herstellung von 7-Hydroxy-3-methyl-phthalid und 3-Aethyl-7-hydroxy-phthalid in S. Kushner et al., J.A.C.S. 75, 1097 ff. (1953) bzw. J. Blair und G.T. Newbold, J. Org. Chem. 1955, 2871 ff. 35 beschrieben. Ebenfalls bekannt geworden ist ein Zugang zum 3,7-Dihydroxy-3-methyl-phthalid [siehe Z. Horii et al., J. Pharm. Soc. Japan 74, 466 ff. (1954)]. Die neuen

- 15 -

Ausgangsmaterialien der Formel II können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Diejenigen Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen  
5 W eine Gruppe a) oder b) und X und Y<sup>1</sup> beide Sauerstoff bedeuten, können in an sich bekannter Weise, z.B. gemäss den nachfolgenden Reaktionsschemata 1 und 2, hergestellt werden:

10

15

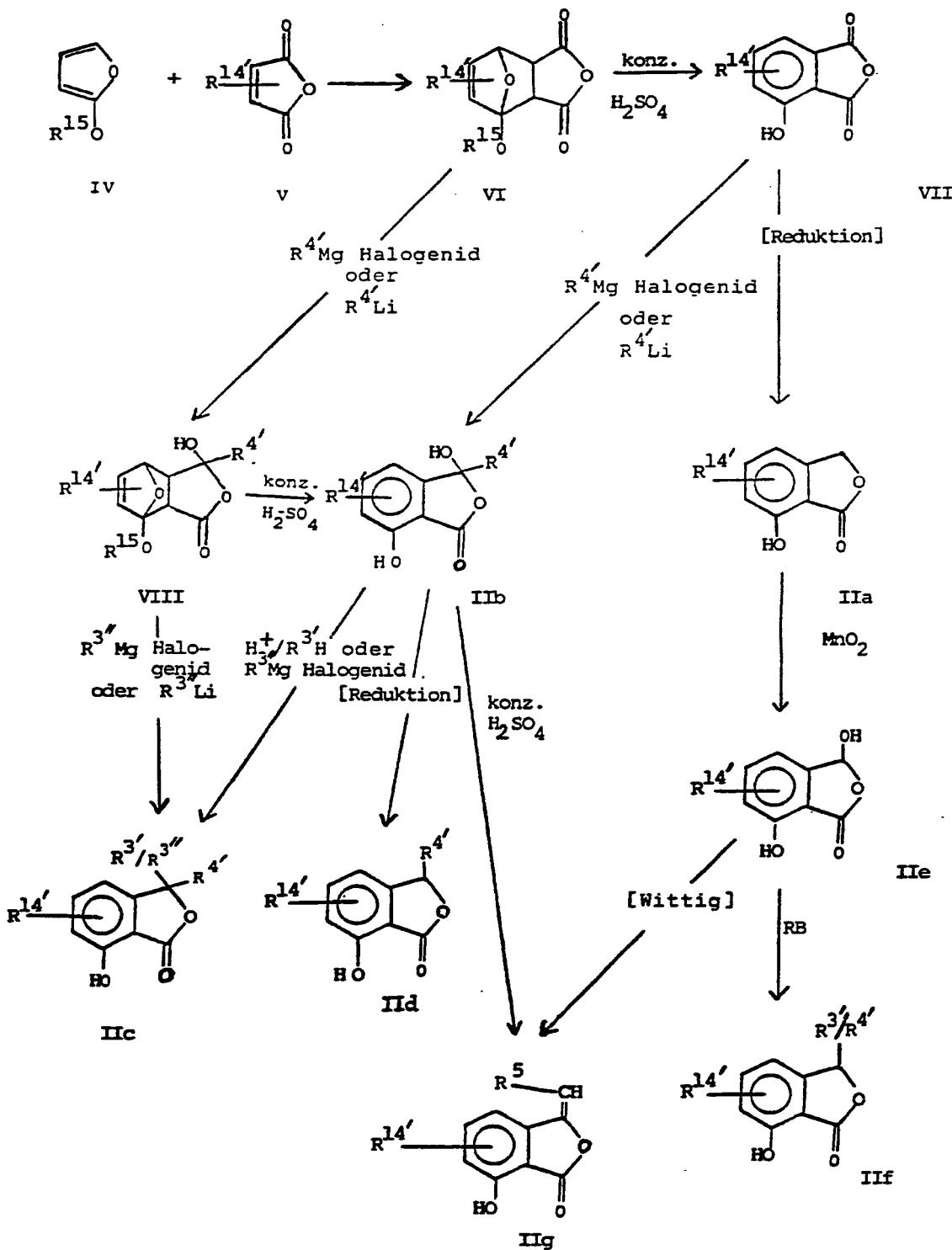
20

25

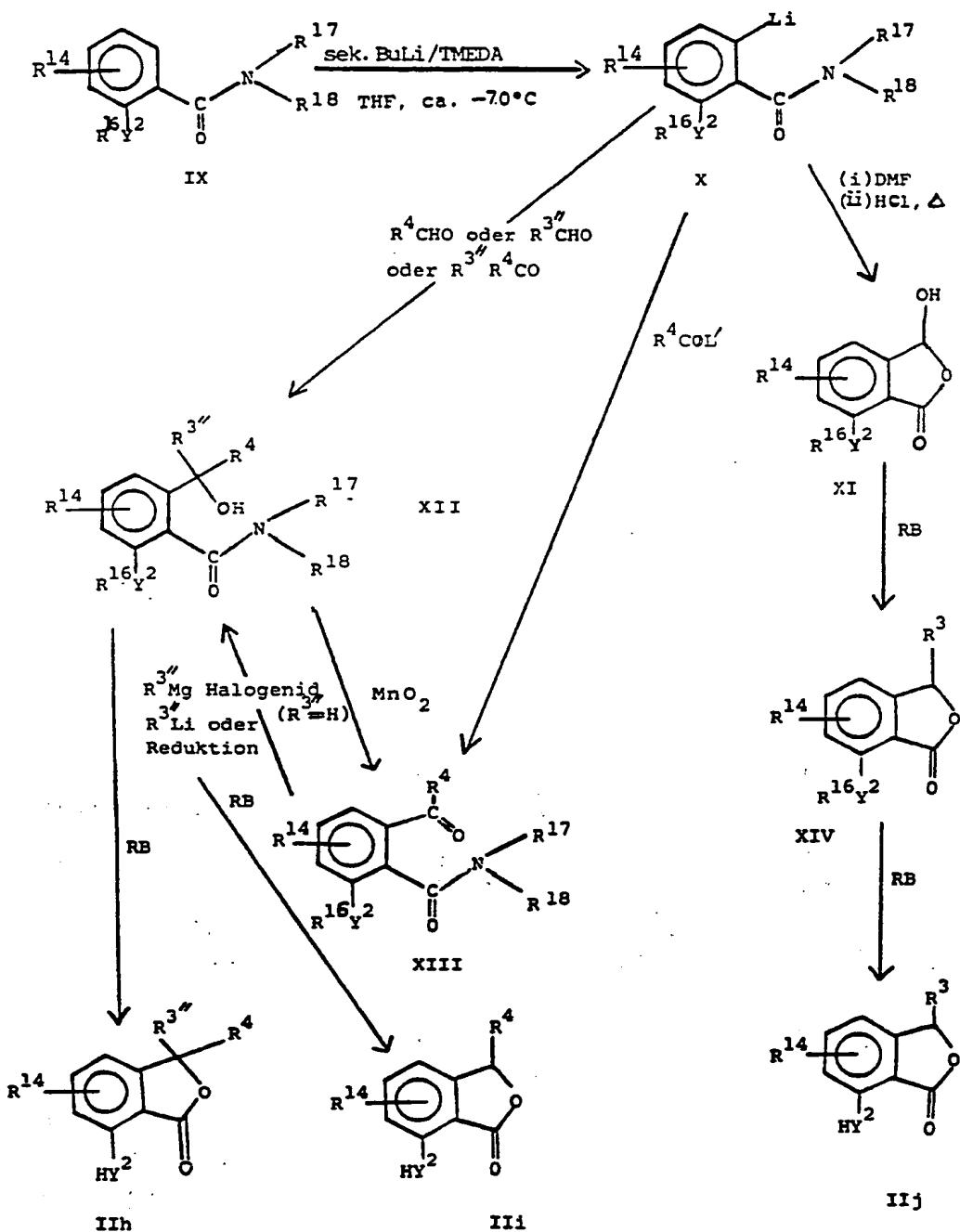
30

35

- 16 -

Reaktionsschema 1

- 17 -

Reaktionsschema 2

- 18 -

In den obigen Reaktionsschemata 1 und 2 besitzen Y<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>14</sup> die oben angegebenen Bedeutungen; R<sup>3</sup> bedeutet gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>2-3</sub>-Alkenyl, C<sub>2-3</sub>-Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkoxy; R<sup>3"</sup> bedeutet gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>2-3</sub>-Alkenyl, C<sub>2-3</sub>-Alkinyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl; R<sup>4'</sup> bedeutet C<sub>1-6</sub>-Alkyl; R<sup>14'</sup> bedeutet Wasserstoff oder C<sub>1-2</sub>-Alkyl; R<sup>15</sup> bedeutet Alkanoyl, insbesondere C<sub>2-5</sub>-Alkanoyl, oder eine Gruppe -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R<sup>19</sup>, worin R<sup>19</sup> für C<sub>1-6</sub>-Alkyl steht; R<sup>16</sup> bedeutet Wasserstoff, Methyl, tert.Butyl oder eine in der Chemie übliche Schutzgruppe, wie beispielsweise Benzyl, p-Methoxybenzyl oder Methoxyäthoxymethyl; R<sup>17</sup> bedeutet Wasserstoff oder C<sub>1-2</sub>-Alkyl und R<sup>18</sup> C<sub>1-4</sub>-Alkyl, oder R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> bedeuten zusammen Tetramethylen, das mit einer Methoxy- oder Hydroxymethylgruppe substituiert sein kann.

Die einzelnen Reaktionen, wie beispielsweise die verschiedenen Grignard-Reaktionen unter Verwendung von R<sup>4'</sup> MgHalogenid, R<sup>4'</sup> Li R<sup>3'</sup> MgHalogenid, R<sup>3"</sup> MgHalogenid bzw. R<sup>3"</sup> Li, die Hydrolyse mit konzentrierter Schwefelsäure ("konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>"), die Reduktion einer Ring-Carbonylgruppe (z.B. in der Reaktionsstufe VII-IIa) oder einer Hydroxygruppe (z.B. in der Reaktionsstufe IIb-IId), die Oxidation mittels Mangandioxid ("MnO<sub>2</sub>") und die Wittig-Reaktion, sind dem Fachmann geläufig. So können beispielsweise Verbindungen der Formel VII aus Verbindungen der Formel VI nach der Vorschrift von J.-A.H. Nässman, *Synthesis 1985*, 788, hergestellt werden (in diesem Fall bedeutet R<sup>15</sup> die 2,2-Dimethylpropanoylgruppe). Ferner können beispielsweise Verbindungen der Formel VII aus den entsprechenden o-Nitrophthalsäureanhydiden nach allgemein bekannten Vorschriften hergestellt werden - siehe z.B. E.L. Eliel, *J.A.C.S. 77*, 5092 ff. (1955). Dabei wird die Nitrogruppe vorerst reduziert und anschliessend mittels

- 19 -

Diazotierung in die entsprechende Hydroxyverbindung übergeführt. Weitere relevante Literaturstellen bezüglich geeigneter Reaktionsbedingungen gewisser Reaktionsstufen sind J. Blair und G.T. Newbold, J. Org. Chem. 1955, 2871 ff. 5 sowie B.L. Chenard et al., J. Org. Chem. 49, 318 ff. (1984).

Ferner bedeuten in den Reaktionsschemata 2 TMEDA Tetramethyläthylendiamin, THF Tetrahydrofuran, DMF Dimethylformamid und L' eine Abgangsgruppe, wie Chlor, 10 Acetyl, Imidazolyl, N,O-Dimethylhydroxylamino oder Dimethylamino. Die bevorzugten Gruppen NR<sup>17</sup><sup>18</sup> R für die direkte Metallierung in ortho-Stellung zur Carboxamidfunktion CONR<sup>17</sup><sup>18</sup> R (Reaktionsstufe IX→X) sind Diäthylamino [siehe V. Snieckus, Heterocycles 14, 1649 ff. 15 (1980)], Methylamino [siehe S.N. Yeola und R.S. Mali, Ind. J. Chem. 25B, 804 ff. (1986) sowie N.S. Narasimhan und R.S. Mali, Synthesis 1983, 957 ff.] und tert. Butylmethylamino [siehe D.B. Reitz und S.M. Massey, J. Org. Chem. 55, 1375 ff. (1990)].

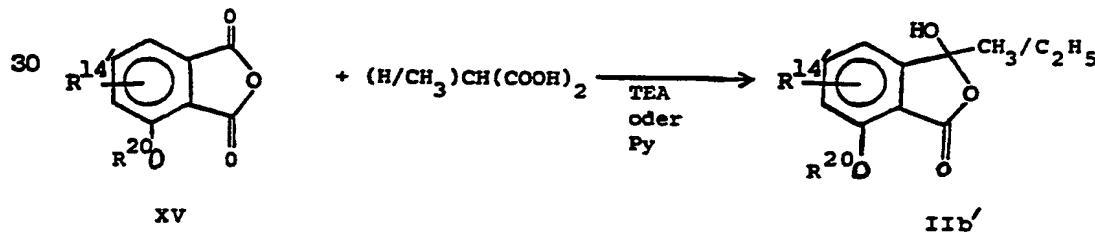
20 In den wenigen Fällen, in denen auf die Reaktionsbedingungen (RB) nicht hingewiesen wird, insbesondere bei den Verfahrensstufen IIe→IIIf und XI→XIV, hängen die Reaktionsbedingungen von der Natur der einzuführenden Gruppe 25 R<sup>3</sup> bzw. R<sup>4</sup> ab. Falls R<sup>3</sup> gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>2-3</sub>-Alkenyl, C<sub>2-3</sub>-Alkinyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl (R<sup>3''</sup>) bzw. R<sup>4</sup> R<sup>4'</sup> bedeutet, wird als R<sup>3''</sup> - oder R<sup>4'</sup> - enthaltendes Reagens zweckmässigerweise das 30 entsprechende R<sup>3''</sup> Mg Halogenid bzw. R<sup>4'</sup> Mg Halogenid oder R<sup>3''</sup> Li bzw. R<sup>4'</sup> Li verwendet, während falls R<sup>3</sup> gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkoxy bedeutet, das Ausgangsmaterial IIb bzw. IIe mit der entsprechenden Hydroxyverbindung R<sup>3</sup>H zweckmässigerweise unter 35 Säurekatalyse, z.B. mittels Schwefelsäure, P-Toluolsulfonsäure oder Trifluoressigsäure, behandelt wird. Beispiele des ersten Reaktionstyps sind u.a. von J.

- 20 -

Grandguillot und F. Roussac in *Synthesis* 1979, 607 ff., und von P. Canonne et al. in *Tetrahedron Lett.* 26, 4719 (1985) beschrieben.

- 5 Bezuglich der Reaktionsstufen XII $\rightarrow$ IIh, XII $\rightarrow$ IIIi und  
 XIV $\rightarrow$ IIIj ist es ferner allgemein bekannt, dass sich eine  
 phenolische Methyläthergruppe oder die entsprechende  
 Thioäthergruppe ( $R^{16}$  bedeutet Methyl) mit Bromwasserstoff  
 in Wasser oder Eisessig, mit Bortribromid oder mit dem  
 10 Bortribromid-Dimethylsulfid-Komplex in Methylen- oder  
 Aethylendichlorid leicht zur Hydroxy- bzw. Thiolgruppe  
 ( $R^{16}$  bedeutet Wasserstoff) spalten lässt. Weitere  
 geeignete Spaltungsreagentien sind Aluminiumtrichlorid,  
 Bortrichlorid, Dimethylborbromid in Methylenchlorid wie auch  
 15 Alkylmercaptide, z.B. Natriumäthylmercaptid in Toluol oder  
 Xylol.

4. Diejenigen Ausgangsmaterialien der Formel IIb, in denen R' Methyl oder Aethyl bedeutet, und die entsprechenden geschützten Verbindungen können auch dadurch hergestellt werden, dass man ein entsprechendes Phthalsäureanhydrid mit Malonsäure oder Methylmalonsäure in Gegenwart einer Base, z.B. Triäthylamin (TEA) oder Pyridin (Py), die zudem als Verdünnungsmittel dienen kann, solange erhitzt, bis die Entwicklung von Kohlenstoffdioxid beendet ist, und zwar gemäss der nachfolgenden Gleichung:



- 21 -

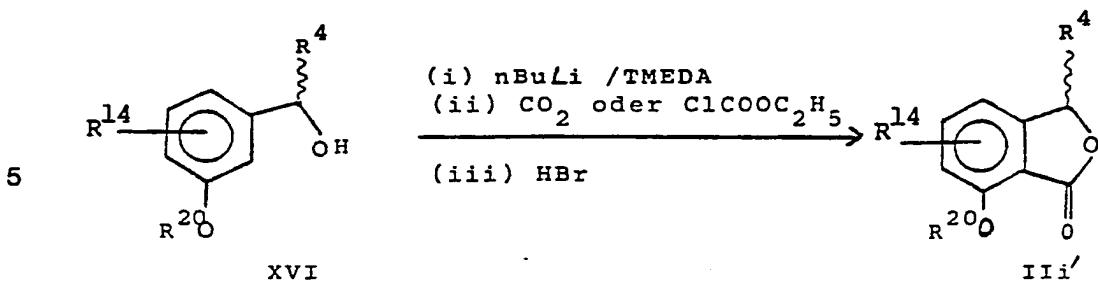
worin R<sup>20</sup> Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

Aus der Fachliteratur sind noch weitere Methoden zur Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel II bekannt geworden. Beispielsweise können die im Reaktionsschema 2 angegebenen 3-Hydroxyphthalide der Formel XI auch nach der Lehre von B.M. Trost et al., J. Org. Chem. 45, 1835 ff. (1980), F. Hauser & R. Lee, J. Org. Chem. 45, 3061 ff. (1980), und J.N. Freskos et al., J. Org. Chem. 50, 805 ff. (1985), hergestellt, und diese dann wie oben angedeutet in die entsprechenden Ausgangsmaterialien der Formel IIg oder IIj übergeführt werden.

Um auf obige Weise zu optisch aktiven Verbindungen der Formel III zu gelangen, kann man eine Verbindung der Formel IIb, IIb' oder XIII in Gegenwart eines optisch aktiven Reduktionsmittels, wie beispielsweise des mit Binaphthol modifizierten chiralen Lithiumaluminiumhydrid-Reagens (R)- oder (S)-BINAL-H [siehe R. Noyori et al., J.A.C.S. 106, 6717 ff. (1984)] oder in Gegenwart eines optisch aktiven, chiralen Hydrierungs-Katalysators, wie beispielsweise des Ruthenium[(R)- oder (S)-BINAP] [siehe R. Noyori et al., J.A.C.S. 109, 5856 ff., (1987)].

Eine weitere Variante zur Herstellung optisch aktiver Verbindungen der Formel III besteht darin, ein chirales Carbinol nach der Methode von Trost et al., J. Org. Chem. 45, 1835 ff. (1980) successiv mit n-Butyllithium/Tetramethyläthylendiamin, mit Kohlenstoffoxid oder Aethylchlorformat, und mit Bromwasserstoff zu behandeln, und zwar gemäss der nachfolgenden Gleichung:

- 22 -



10

Die Ausgangsmaterialien der Formel IX sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

- 15        Diejenigen Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen W eine Gruppe a) und R<sup>3</sup> Chlor oder Brom bedeuten, können durch Halogenierung der entsprechenden Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen R<sup>3</sup> Hydroxy bedeutet, z.B. der Ausgangsmaterialien der oben angegebenen Formeln IIb und  
20 IIe, hergestellt werden. Als Halogenierungsmittel (Chlor- bzw. Bromierungsmittel) eignen sich insbesondere das entsprechende Thionylhalogenid SOHal'<sub>2</sub>, Phosphoroxyhalogenid POHal'<sub>3</sub>, Phosphortrihalogenid PHal'<sub>3</sub> oder Phosphorpenta- halogenid PHal'<sub>5</sub>, worin Hal' jeweils Chlor oder Brom  
25 bedeutet. Eine weitere Methode zur Herstellung solcher chlor- oder bromhaltigen Ausgangsmaterialien der Formel II besteht darin, die entsprechenden Ausgangsmaterialien II, in denen R<sup>3</sup> Wasserstoff bedeutet, z.B. die Ausgangsmaterialien der oben angegebenen Formel III, mit N-Chlor- bzw.  
30 N-Bromsuccinimid zu behandeln. Um zu den Ausgangsmaterialien der Formel II zu gelangen, in denen W eine Gruppe a) und R<sup>3</sup> Fluor, C<sub>1-6</sub>-Alkylthio, Cyano oder Rhodano bedeuten, kann man die entsprechenden Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen R<sup>3</sup> Chlor oder  
35 Brom bedeutet, einer Halogen austauschreaktion, z.B. mit einem Alkalimetallfluorid wie Kaliumfluorid, mit einem Natriummercaptid, mit Natriumcyanid bzw. mit Kaliumrhodamid,

- 23 -

unterwerfen. All diese Umwandlungen können unter an sich bekannten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.

Diejenigen Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen W 5 eine Gruppe a) und R<sup>3</sup> Cyano bedeuten, können ebenfalls dadurch hergestellt werden, dass man ein entsprechendes Ausgangsmaterial der Formel II, worin R<sup>3</sup> Hydroxy bedeutet, z.B. ein Ausgangsmaterial der oben angegebenen Formel IIb oder IIe, mit Kaliumcyanid oder Blausäure behandelt, und 10 zwar unter an sich bekannten Reaktionsbedingungen [siehe beispielsweise J.N. Frescos et al., J. Org. Chem. 50, 805 ff (1985)].

Diejenigen Verbindungen der Formel II, in denen W eine 15 Gruppe a) und R<sup>3</sup> C<sub>2-7</sub>-Carboxyalkyl (Beispiel von "gegebenenfalls substituiertem C<sub>1-6</sub>-Alkyl") Carboxy oder Carbamoyl bedeuten, können durch konventionelle Hydrolyse der entsprechenden Verbindungen II, in denen R<sup>3</sup> (C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyl)-C<sub>1-6</sub>-alkyl, C<sub>2-7</sub>-Alkoxycarbonyl 20 bzw. Cyano bedeutet, hergestellt werden.

Diejenigen Verbindungen der Formel II, in denen W eine Gruppe a) und R<sup>3</sup> Formyloxy, C<sub>2-5</sub>-Alkanoyloxy, C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyloxy, C<sub>2-3</sub>-Alkylcarbamoyloxy oder 25 Di(C<sub>1-2</sub>-alkyl)carbamoyloxy bedeuten, können durch konventionelle Formylierung, Acylierung, Carbonylierung bzw. Carbamoylierung der entsprechenden Verbindungen II, in denen R<sup>3</sup> Hydroxy bedeutet.

30 Schliesslich können diejenigen Verbindungen der Formel II, in denen W eine Gruppe a) und R<sup>3</sup> Di(C<sub>1-2</sub>-alkoxy)-phosphonyl bedeuten, hergestellt werden, indem man die entsprechenden Verbindungen II, in denen R<sup>3</sup> Hydroxy bedeutet, mit einem C<sub>1-2</sub>-Alkylphosphit umsetzt.

35

Diejenigen Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen W eine Gruppe b), Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> beide Sauerstoff und R<sup>6</sup>

- 24 -

Wasserstoff bedeuten, können beispielsweise gemäss dem  
nachfolgenden Reaktionsschema 3 hergestellt werden, in dem  
<sup>5</sup> R<sup>14</sup> und R<sup>16</sup> die oben angegebenen Bedeutungen  
besitzen und R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> jeweils Methoxy oder Aethoxy  
5 bedeutet.

10

15

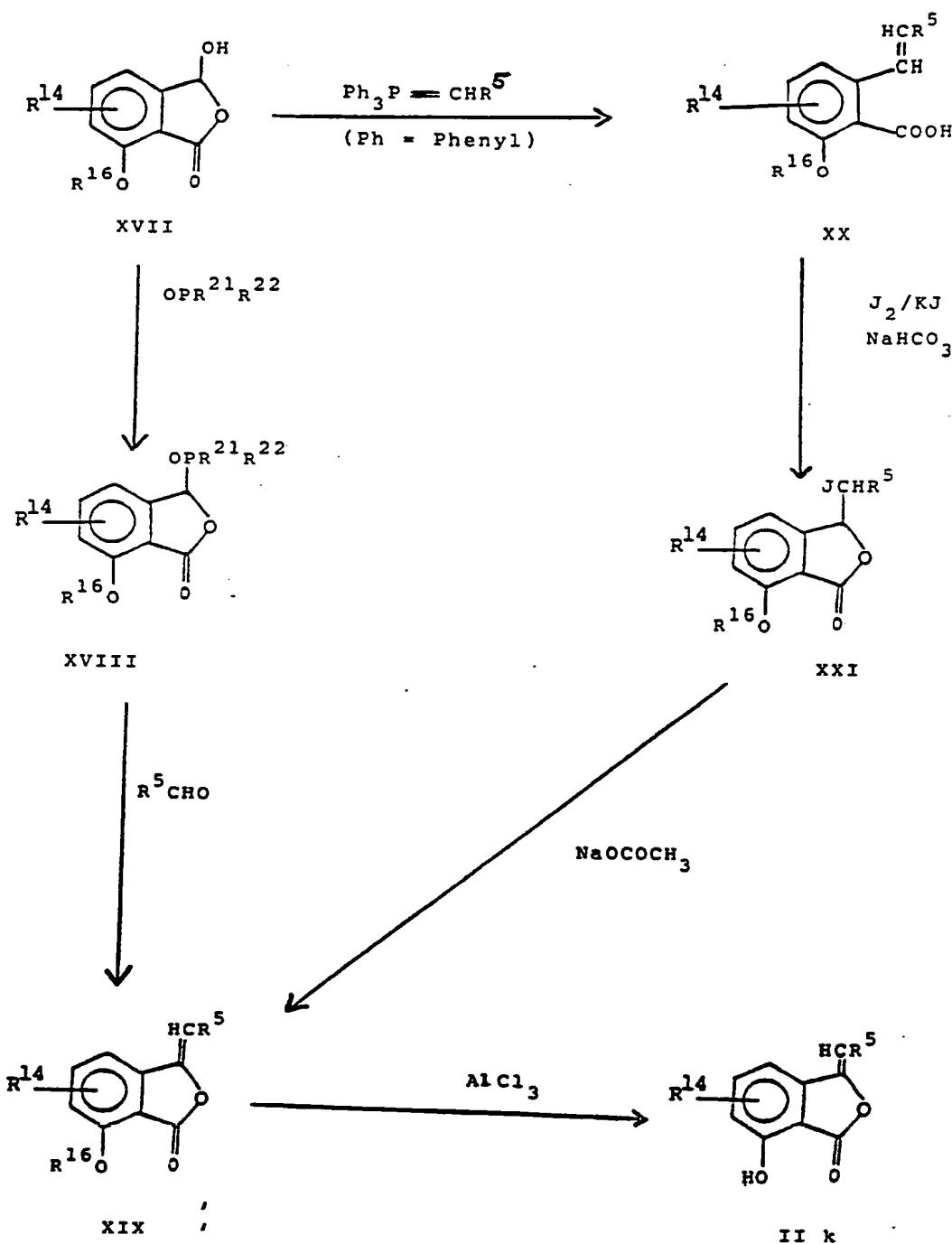
20

25

30

35

- 25 -

Reaktionschema 3

- 26 -

In R.S. Mali und S.L. Patil, Synthetic Comm. 20, 167 ff. (1990) und in E. Napolitano et al., Syntheses 1985, 38-40, ist ein analoges Reaktionsschema beschrieben, in dem die einzelnen Reaktionsstufen erläutert sind.

5

Diejenigen Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen W eine Gruppe c) und X und Y<sup>1</sup> Sauerstoff bedeuten, können in an sich bekannter Weise, z.B. gemäss den Methoden von N.S. Narasimhan und B.H. Bhide, Tetr. 27, 6171 (1971), J. Sinha et al., J. Ind. Chem. Soc. 63, 907 (1986) und H.N. Singh und R.P. Singh, J. Ind. Chem. Soc. 65, 685 (1988) wie auch gemäss dem nachfolgenden Reaktionsschema 4 hergestellt werden:

15

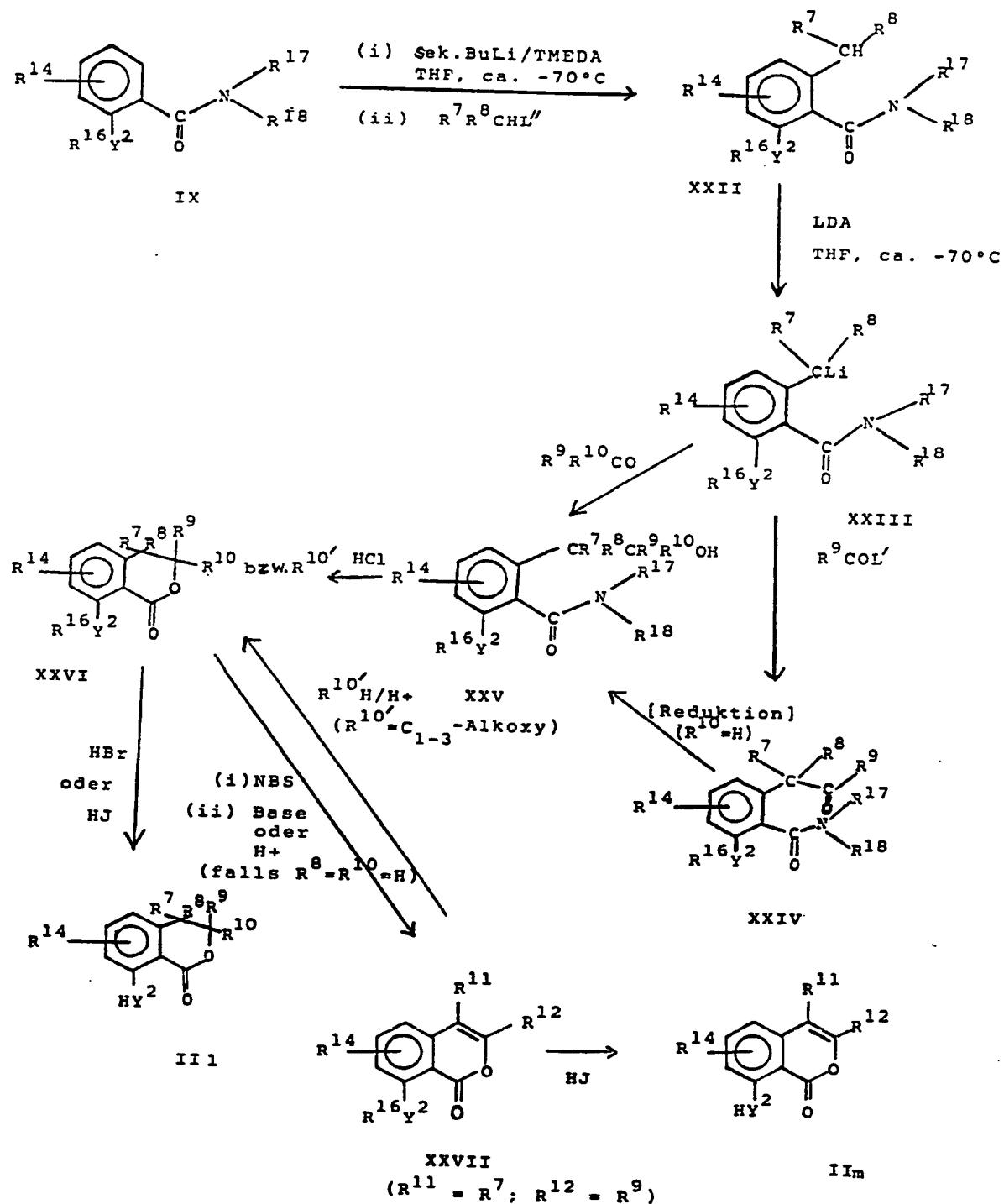
20

25

30

35

- 27 -

Reaktionsschema 4

- 28 -

In diesem Reaktionsschema besitzen  $Y^2$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  
 $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  
TMEDA, THF und L' die oben angegebenen Bedeutungen und  
bedeuten LDA Lithiumdiisopropylamid, NBS N-Bromsuccinimid  
5 und L" eine Abgangsgruppe, wie Halogen, insbesondere Chlor  
oder 2-Imidazolyl.

Auch bei diesem Reaktionsschema sind die involvierten  
einzelnen Reaktionen an sich bekannt.

10

Diejenigen Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen W  
eine Gruppe d) und X und  $Y^1$  Sauerstoff bedeuten, können  
beispielsweise auch gemäss den Methoden von N.L. Lewis et  
al., *Synthesis* 1986, 944 und F.M. Hauser et al., *J. Org.*  
15 *Chem.* 53, 4676 (1988), hergestellt werden.

Im allgemeinen können diejenigen Ausgangsmaterialien der  
Formel II, in denen X und/oder  $Y^1$  Sauerstoff bedeutet,  
durch an sich bekannte Schwefelungsmethoden [siehe z.B. N.  
20 Lozach, *Sulfur Reports* 9, 153 ff. (1980)] in die entspre-  
chenden Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen X  
und/oder  $Y^1$  Schwefel bedeutet, übergeführt werden. Zur  
Schwefelung wird zweckmässigerweise Phosphorpentasulfid,  
gegebenenfalls in Gegenwart von Pyridin, z.B. als  
25 Phosphorpentasulfid-Pyridin (1:2)-Komplex, das  
Lawesson-Reagens 2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,2-dithioxo  
-1,3,2,4-dithiaphosphetan [siehe z.B. S.-O. Lawesson et al.,  
*Bull. Soc. Chim. Belg.* 87, 229-238 (1978)] oder das  
Davy-Reagens 2,4-Bis-(methylthio)-1,3,2,4-  
30 -dithiadiphosphetan (siehe z.B. *Sulfur Lett.* 1983, 1, 167)  
verwendet, wobei dieses vorzugsweise in stöchiometrischer  
Menge oder in geringem Ueberschuss (z.B. bis zu 20%) einge-  
setzt wird. Zweckmässigerweise wird in einem inerten  
organischen Verdünnungsmittel, wie einem gegebenenfalls  
35 halogenierten Aromaten, z.B. Toluol oder Dichlorbenzol, oder  
einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Dimethoxy-  
äthan, und bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei

- 29 -

Temperaturen zwischen 80°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, gearbeitet. Zudem wird vorteilhaft eine katalytische Menge, also ca. 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge der Verbindung II, Hexamethylphosphor-  
5 triamid zugesetzt. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von denjenigen Verbindungen der Formel II, in denen X Sauerstoff und Y<sup>1</sup> Schwefel bedeuten.

Diejenigen Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen X  
10 Schwefel und Y<sup>1</sup> Sauerstoff bedeuten, können beispielsweise auch dadurch hergestellt werden, dass man eine Hydroxyverbindung der Formel XII (siehe Reaktionsschema 2) oder XXV (siehe Reaktionsschema 4) bzw. eine Verbindung der Formel XXII (siehe Reaktionsschema 4) gemäss den dem Fachmann  
15 bekannten Umwandlungsreaktionen, wie Halogenierung und Schwefelung, in die entsprechende Thiolverbindung überführt und anschliessend zur Verbindung der Formel II laktonisiert:

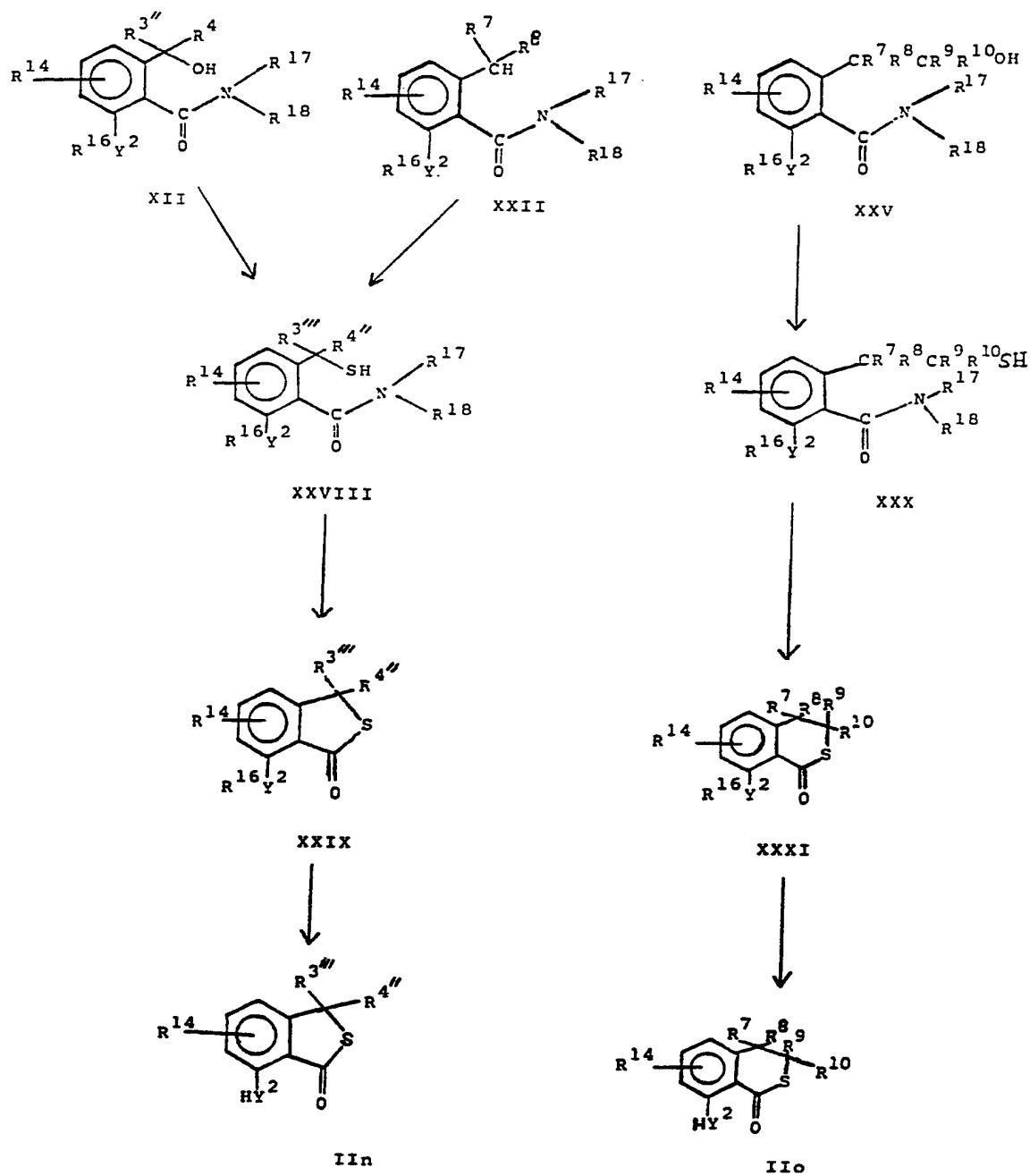
20

25

30

35

- 30 -

Reaktionsschema 5

- 31 -

In diesem Reaktionsschema bedeuten R<sup>3"</sup> und R<sup>4"</sup> der Verbindung XXVIII R<sup>3"</sup> und R<sup>4</sup> bzw. R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup>, je nachdem, ob man aus einer Verbindung der Formel XII bzw. aus einer Verbindung der Formel XXII ausgeht.

5

Diejenigen Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen Y<sup>2</sup> Schwefel bedeutet, können – falls nicht bereits gemäss den bisher beschriebenen Methoden (siehe beispielsweise Reaktionsschemata 2, 4 und 5) erhältlich – in an sich bekannter Weise, z.B. gemäss dem nachfolgenden Reaktionsschema 6, hergestellt werden, in dem W, X, Y<sup>1</sup> und R<sup>14</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen:

15

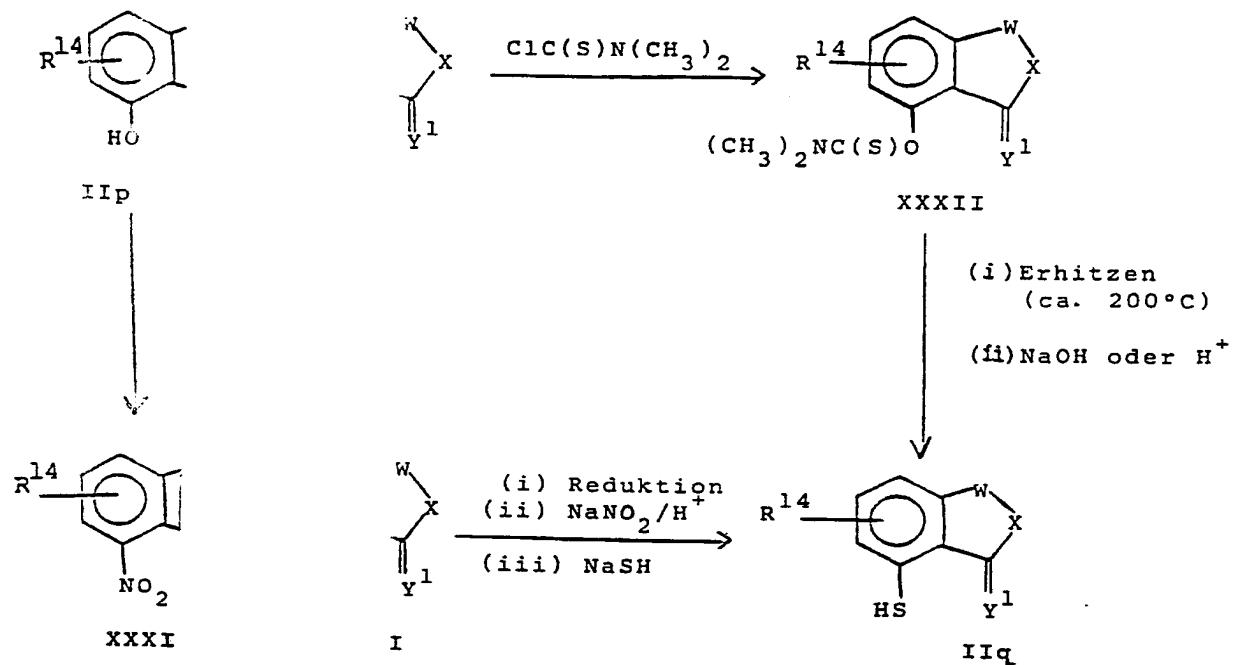
20

25

30

35

- 32 -

Reaktionsschema 6

- 33 -

In den obigen Reaktionsschemata 1-6 und Gleichungen (XV→IIb; XVI→IIIi') stellen die Produkte der Formeln IIa-IIq Untergruppen von Ausgangsmaterialien der Formel II dar. Die Ausgangsmaterialien der Formeln IV, V, IX, XV, XVI 5 und XVII sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Ausgangsmaterialien der Formel III sind grösstenteils bekannt, und die neuen Ausgangsmaterialien III können 10 analog den bekannten Ausgangsmaterialien III hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I (im folgenden als erfindungsgemäße Verbindungen oder Wirkstoffe bezeichnet) 15 besitzen herbizide Eigenschaften und eignen sich zur Bekämpfung von Unkräutern, einschliesslich Ungräsern, u.a. Agropyron repens, Alopecurus myosuroides, Avena fatua, Bromus inermis, Echinochloa crus-galli, Poa annua, Sorghum halepense, Abutilon theophrasti, Amaranthus retroflexus, 20 Cassia obtusifolia, Chenopodium album, Galium aparine, Matricaria chamomilla, Sinapis arvensis und Stellaria media, in diversen Nutzpflanzenkulturen, u.a. Reis- (insbesondere Wasserreis-), Weizen-, Mais-, Soja-, Raps- und Baumwolle- kulturen. Zudem sind die Verbindungen sowohl Vorauflauf- als 25 auch Nachauflauf-Herbizide. Bei einigen Vertretern der Verbindungen I hat sich eine gute Selektivität gezeigt, z.B. bei der Bekämpfung von Unkräutern, Ungräsern in Soja- und Baumwollekulturen.

30 Des weiteren besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften und eignen sich als Wirkstoffe zur positiven Beeinflussung des Wachstums von Nutzpflanzen. Dieser Effekt kann sowohl in Kulturpflanzen eine gewünschte Wachstumshemmung herbeiführen 35 als auch Unkräuter nach ihrer Keimung genügend hemmen, um sie als Konkurrenten der Kulturpflanzen auszuschalten. Im Hinblick auf ökologische Zusammenhänge ist dies von Vorteil

und demzufolge äusserst wünschenswert. Insbesondere sind dabei der Schutz der Erdoberfläche vor Austrocknung und/oder Erosion sowie die Verminderung des Unkraut-Samenvorrates im Boden (bei gleichzeitiger Verhinderung der Blüte und der 5 erneuerten Versammlung) zu nennen. Daher ist dieser Wirkung unter Umständen der Vorzug zu geben vor der völligen aber eventuell zeitlich begrenzten Verhinderung der Unkrautkeimung.

10 In der Praxis genügt üblicherweise eine Konzentration von 1 g bis 3 kg erfindungsgemäße Verbindung/ha, vorzugsweise 10 g bis 1 kg erfindungsgemäße Verbindung/ha, um den gewünschten herbiziden Effekt zu erzielen. Um den gewünschten herbiziden Effekt bei optimaler Nutzpflanzen-Verträglichkeit zu erzielen, ist der Bereich von 10 bis 100 g/ha in 15 der Vorauflaufbehandlung und von 100 bis 1000 g/ha in der Nachauflaufbehandlung besonders günstig.

Das erfindungsgemäße Unkrautbekämpfungsmittel und 20 pflanzenwachstumsregulierende Mittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I, wie oben definiert, sowie Formulierungshilfsstoffe enthält. Das Mittel enthält zweckmässigerweise zumindest einen der folgenden 25 Formulierungshilfsstoffe aus der Gruppe: feste Trägerstoffe; Lösungs- bzw. Dispersionsmittel; Tenside (Netzmittel und Emulgatoren); Dispergiermittel (ohne Tensidwirkung); und Stabilisatoren. Unter Verwendung solcher und anderer Hilfsstoffe können diese Verbindungen, also die herbiziden Wirkstoffe, in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, 30 wie Stäube, Pulver, Granulate, Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, emulgierbare Konzentrate, Pasten und dergleichen.

Die Verbindungen der Formel I sind im allgemeinen 35 wasserunlöslich und können nach den für wasserunlösliche Verbindungen üblichen Methoden unter Verwendung der diesbezüglichen Formulierungshilfsstoffe konfektioniert werden.

Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise

- durchgeführt werden, z.B. durch Vermischen des jeweiligen Wirkstoffes mit festen Trägerstoffen, durch Auflösen oder Suspendieren in geeigneten Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln, eventuell unter Verwendung von Tensiden als Netzmitteln oder 5 Emulgatoren und/oder von Dispergiermitteln, durch Verdünnen bereits vorbereiteter emulgierbarer Konzentrate mit Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln usw.

Als feste Trägerstoffe kommen im wesentlichen in Frage:

10 natürliche Mineralstoffe, wie Kreide, Dolomit, Kalkstein, Tonerden und Kieselsäure und deren Salze (beispielsweise Kieselgur, Kaolin, Bentonit, Talkum, Attapulgit und Montmorillonit); synthetische Mineralstoffe, wie hoch-disperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; organische 15 Stoffe, wie Cellulose, Stärke, Harnstoff und Kunstharze; und Düngemittel, wie Phosphate und Nitrate, wobei solche Trägerstoffe z.B. als Pulver oder als Granulate vorliegen können.

Als Lösungs- bzw. Dispersionsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Benzol, Toluol, Xylole und Alkylnaphthaline; chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylen und Methylenchlorid; aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan und Paraffine, z.B. Erdölfraktionen; Alkohole, 20 wie Butanol und Glykol, sowie deren Aether und Ester; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; und stark polare Lösungs- bzw. Dispersionsmittel, wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und Dimethylsulfoxid, wobei solche Lösungsmittel vorzugsweise 25 Flammpunkte von mindestens 30°C und Siedepunkte von mindestens 50°C aufweisen, und Wasser. Unter den Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln kommen auch in Frage sogenannte verflüssigte gasförmige Streckmittel oder Trägerstoffe, die solche Produkte sind, welche bei Raumtemperatur und unter 30 Normaldruck gasförmig sind. Beispiele solcher Produkte sind insbesondere Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. Dichlordifluormethan. Liegt das erfindungsge-

mässige Unkrautbekämpfungsmittel in Form einer Druckgaspackung vor, so wird zweckmässigerweise zusätzlich zum Treibgas ein Lösungsmittel verwendet.

5 Die Tenside (Netzmittel und Emulgatoren) können nicht-ionische Verbindungen sein, wie Kondensationsprodukte von Fettsäuren, Fettalkoholen oder fettsubstituierten Phenolen mit Aethylenoxid; Fettsäureester und -äther von Zuckern oder mehrwertigen Alkoholen; die Produkte, die aus Zuckern oder  
10 mehrwertigen Alkoholen durch Kondensation mit Aethylenoxid erhalten werden; Blockpolymere von Aethylenoxid und Propylenoxid; oder Alkyldimethylaminoxide.

Die Tenside können auch anionische Verbindungen sein,  
15 wie Seifen; Fettsulfatester, z.B. Dodecylnatriumsulfat, Octadecylnatriumsulfat und Cetyltnatriumsulfat; Alkylsulfonate, Arylsulfonate und fettaromatische Sulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate, z.B. Calcium-dodecylbenzolsulfonat, und Butylnaphthalinsulfonate; und komplexere Fettsulfonate,  
20 z.B. die Amidkondensationsprodukte von Oelsäure und N-Methyltaurin und das Natriumsulfonat von Dioctylsuccinat.

Die Tenside können schliesslich kationische Verbindungen sein, wie Alkyldimethylbenzylammoniumchloride,  
25 Dialkyldimethylammoniumchloride, Alkyltrimethylammoniumchloride und äthoxylierte quaternäre Ammoniumchloride.

Als Dispergiermittel (ohne Tensidwirkung) kommen im wesentlichen in Frage: Lignin, Natrium- und Ammoniumsalze  
30 von Ligninsulfonsäuren, Natriumsalze von Maleinsäureanhydrid-Diisobutylen-Copolymeren, Natrium- und Ammoniumsalze von sulfonierte Polykondensationsprodukten aus Naphthalin und Formaldehyd, und Sulfitablaugen.

35 Als Dispergiermittel, die sich insbesondere als Verdickungs- bzw. Antiabsetzmittel eignen, können z.B. Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose,

- 37 -

Polyvinylalkohol, Alginate, Caseinate und Blutalbumin eingesetzt werden.

Beispiele von geeigneten Stabilisatoren sind säurebindende Mittel, z.B. Epichlorhydrin, Phenylglycidäther und Soyaepoxide; Antioxidantien, z.B. Gallussäureester und Butylhydroxytoluol; UV-Absorber, z.B. substituierte Benzophenone, Diphenylacrylonitrilsäureester und Zimtsäureester; und Deaktivatoren, z.B. Salze der Aethylendiaminotetraessigsäure und Polyglykole.

Die erfindungsgemässen Unkrautbekämpfungsmittel können zusätzlich zu den erfindungsgemässen Wirkstoffen Synergisten und andere Wirkstoffe, z.B. Insektizide, Akarizide, Fungizide, Pflanzenwachstumsregulatoren und Düngemittel, enthalten. Solche Kombinationsmittel eignen sich zur Verstärkung der Aktivität bzw. zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums.

Die erfindungsgemässen Unkrautbekämpfungsmittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,001 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 75 Gewichtsprozent einer bzw. mehrerer erfindungsgemässer Verbindungen als Wirkstoff(e). Sie können z.B. in einer Form vorliegen, die sich für die Lagerung und den Transport eignet. In solchen Formulierungen, z.B. emulgierbaren Konzentraten, ist die Wirkstoffkonzentration normalerweise im höheren Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 50 Gewichtsprozent, insbesondere zwischen 5 und 30 Gewichtsprozent. Diese Formulierungen können dann, z.B. mit gleichen oder verschiedenen inerten Stoffen, bis zu Wirkstoffkonzentrationen verdünnt werden, die sich für den praktischen Gebrauch eignen, also vorzugsweise ca. 0,001 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere ca. 0,005 bis 5 Gewichtsprozent. Die Wirkstoffkonzentrationen können jedoch auch kleiner oder grösser sein.

Wie oben erwähnt, kann die Herstellung der erfindungsgemässen Unkrautbekämpfungsmittel in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

5        Zur Herstellung pulverförmiger Präparate kann der Wirkstoff, d.h. mindestens eine erfindungsgemäss Verbindung, mit festem Trägerstoff vermischt werden, z.B. durch Zusammenmahlen; oder man kann den festen Trägerstoff mit einer Lösung oder Suspension des Wirkstoffes imprägnieren  
10      und dann das Lösungs- bzw. Dispersionsmittel durch Abdunsten, Erhitzen oder Absaugen unter verminderter Druck entfernen. Durch Zusatz von Tensiden bzw. Dispergiermitteln kann man solche pulverförmige Mittel mit Wasser leicht benetzbar machen, so dass sie in wässrige Suspensionen, die  
15      sich z.B. als Spritzmittel eignen, übergeführt werden können.

Der Wirkstoff kann auch mit einem Tensid und einem festen Trägerstoff zur Bildung eines netzbaren Pulvers vermischt werden, welches in Wasser dispergierbar ist, oder  
20      er kann mit einem festen vorgranulierten Trägerstoff zur Bildung eines granulatförmigen Produktes vermischt werden.

Wenn gewünscht, kann der Wirkstoff in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie beispielsweise einem  
25      hochsiedenden Kohlenwasserstoff, gelöst werden, das zweckmässigerweise gelösten Emulgator enthält, so dass die Lösung bei Zugabe zu Wasser selbstemulgierend wirkt. Andernfalls kann der Wirkstoff mit einem Emulgator vermischt und das Gemisch dann mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Zudem kann der Wirkstoff in einem Lösungsmittel gelöst und danach mit einem Emulgator gemischt werden. Ein solches Gemisch kann ebenfalls mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Auf diese Weise erhält man emulgierbare Konzentrate bzw. gebrauchs-  
35      fertige Emulsionen.

- 39 -

Die Verwendung der erfindungsgemässen Unkrautbekämpfungsmittel, die einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet, kann nach üblichen Applikationsmethoden, wie Spritzen, Sprühen, Stäuben, Giessen oder 5 Streuen, erfolgen. Das erfindungsgemässen Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern ist dadurch gekennzeichnet, dass man das gegen Unkräuter zu schützende Gut und/oder die Unkräuter mit einer erfindungsgemässen Verbindung bzw. mit einem erfindungsgemässen Unkrautbekämpfungsmittel behandelt.

10

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

15

I. Herstellung der Verbindungen der Formel I:

Beispiel 1

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid

20 Ein Gemisch von 0,4 g 7-Hydroxy-3-methyl-phthalid, 0,52 g 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-methylsulfon und 1,05 g Kaliumcarbonat wird in 5 ml Dimethylformamid 2 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Anschliessend wird das Gemisch mit Aethylacetat verdünnt und je einmal mit Wasser und 25 Natriumchloridlösung gewaschen. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt wird an Kieselgel mit Aethylacetat/n-Hexan (1:2) chromatographisch gereinigt. Auf diese Weise erhält man das 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid, Smp. 190-191°C; IR-Spektrum 30 ( $\text{CHCl}_3$ ): C=O 1765  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7,84 ppm (doppel-d,  $J_1 = J_2 = 8\text{Hz}$ , 1H), 7,57 ppm (d,  $J = 8\text{Hz}$ , 1H), 7,37 ppm (d,  $J = 8\text{Hz}$ , 1H), 6,01 ppm (s, 1H), 5,72 ppm (q,  $J = 7\text{Hz}$ , 1H), 3,73 ppm (s, 6H der beiden  $\text{OCH}_3$ ), 1,56 ppm (d,  $J = 7\text{Hz}$ , 3H).

35

- 40 -

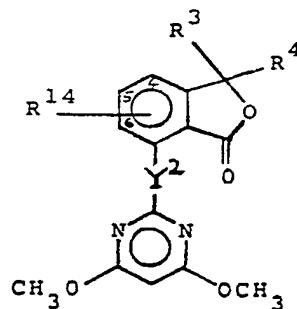
Beispiele 2-81

Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren (wobei  
 in einigen Fällen Acetonitril oder Tetrahydrofuran als  
 5 Lösungsmittel und Natriumhydrid als Base verwendet werden)  
 werden die entsprechenden Verbindungen der Formeln II und  
 III miteinander umgesetzt, um die in den nachstehenden  
 Tabellen 1-5 aufgeführten Verbindungen der Formel I  
 herzustellen:

10

15

20



25

30

35

- 41 -

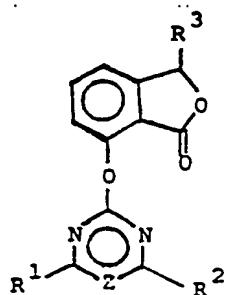
Tabelle 1

Beispiel	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Y <sup>2</sup>	R <sup>14</sup>	Physikalische Daten
2	H	H	O	H	Smp. 238°C; IR(CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1760 cm <sup>-1</sup>
3	Aethyl	H	O	H	Smp. 159-161°C; IR(CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1765cm <sup>-1</sup>
4	Isopropyl	H	O	H	Smp. 124-126°C; IR(CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1764 cm <sup>-1</sup>
5	Methyl	Methyl	O	H	Smp. 154-156°C;
6	Aethyl	Methyl	O	H	Smp. 115°C; IR(CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1760 cm <sup>-1</sup>
7	Phenyl	H	O	H	Smp. 170-173°C
8	Methoxy	H	O	H	Smp. 129-130°C; IR(CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1760 cm <sup>-1</sup>
9	Isopropoxy	H	O	H	Smp. 120-122°C; IR(CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1770 cm <sup>-1</sup>
10	Benzyoxy	H	O	H	Smp. 130-132°C
11	tert.Butoxy	H	O	H	Smp. 125-127°C
12	Methyl	H	S	H	Smp. 159-160°C
13	Aethoxy	H	O	H	Smp. 97-98°C
14	Methyl	H	O	6-Methyl	Smp. 145-147°C
15	Methoxy	Methyl	O	H	Smp. 114-115°C
16	H	Methyl	O	H	(R-Isomeres) [a] <sub>20</sub> <sup>D</sup> + 10,19°

- 42 -

17	Carbamoyl	H	O H	Smp. 240°C (unter Zersetzung)
18	Trifluormethyl	H	O H	Smp. 162-164°C
19	2-Chloräthoxy	H	O H	Smp. 93-95°C
20	Propargyloxy	H	O H	Smp. 125-128°C
21	n-Propoxy	H	O H	Smp. 99-100°C
22	2-Methoxy-			
	äthoxy	H	O H	Smp. 95-96°C
23	Methyl	H	O 4-Chlor	Smp. 145-148°C
24	Methyl	H	O 4-Brom	Smp. 147-149°C
25	n-Propyl	H	O H	Smp. 94-95°C
26	n-Butyl	H	O H	Smp. 94-95°C
27	Aethinyl	H	O H	
28	Nitromethyl	H	O H	Smp. 150-152°C
29	Methoxy-			
	carbonyl	H	O H	
30	Fluor	H	O H	
31	2-Dimethyl-			
	amino-äthoxy	H	O H	
32	2-Methylthio-			
	äthoxy	H	O H	
33	n-Butoxy	H	O H	
34	(N-Methylcar-			
	bamoyl)methoxy	H	O H	
35	Acetyloxy	H	O H	
36	Aethoxycar-			
	bonyloxy	H	O H	
37	Hydroxy		Trifluor-	
		methyl	O H	Smp. 234-235°C

5



10

Tabelle 2

15	Beispiel	Z	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Physikalische Daten
38	CH	Methyl	Methyl	Methyl	Smp. 163-164°C; IR(CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1770 cm <sup>-1</sup>	
20	39	Aethoxy	Aethoxy	Methyl	Smp. 99-100°C; IR(CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1765 cm <sup>-1</sup>	
40	CH	Methoxy	Methyl	Methyl	Smp. 148-149°C; IR(CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1765 cm <sup>-1</sup>	
25	41	C-Cl	Methoxy	Methoxy	Methyl	Smp. 195-196°C
42	CH	Trifluor-	methyl	Methoxy	Methyl	Smp. 114-117°C
43	CH	Chlor	Methoxy	Methyl	Smp. 149-150°C	
44	CH	Isopro-	poxy	Methoxy	Methyl	Smp. 79-82°C
30	45	CH	Methoxy	Methyl	Methoxy	Smp. 107°C
46	CH	n-Pro-	poxy	Methoxy	Methyl	Smp. 108-109°C
47	CH	Chlor	Difluor-	methoxy	Methyl	Smp. 114-117°C
35	48	CH	Chlor	Dimethyl-	Methyl	Smp. 180-183°C
			amino			

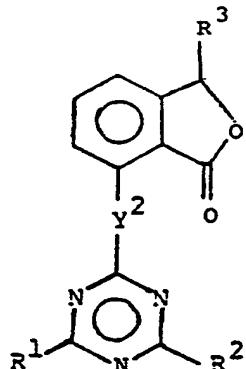
- 44 -

	49	CH	Methyl	2,2,2-		
				Trifluor-		
				äthoxy	Methyl	Smp. 79-81°C
	50	CH	Chlor	Methyl-		
5				amino	Methyl	Smp. 185-188°C
	51	CH	H	Methoxy	Methyl	Smp. 110-112°C
	52	CH	Methoxy	Aethoxy	Methyl	Smp. 113-116°C
	53	CH	Chlor	Methoxy	Methoxy	Smp. 114-115°C
	54	CH	Methoxy-			
10				methyl	Methoxy	Methyl
	55	CH	Difluor-			Smp. 76-78°C
				methoxy	Methoxy	Methyl
	56	CH	Methoxy	n-Methoxy-		Smp. 108-109°C
				methyl-		
15				amino	Methyl	Smp. 106-108°C
	57	CH	Methoxy	Aethyl		Smp. 143-146°C
				amino	Methyl	

20

25

30

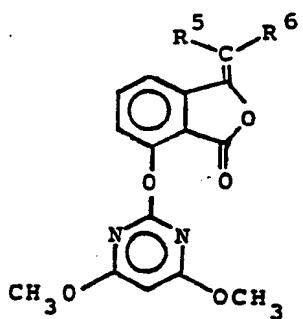


35

- 45 -

Tabelle 3

Beispiel	$Y^2$	$R^1$	$R^2$	$R^3$	Physikalische Daten
58	O	Methoxy	Methoxy	Methyl	Smp. 133-134°C
59	O	Methoxy	Methoxy	Methoxy	Smp. 88-90°C
60	S	Methoxy	Methoxy	Methyl	Smp. 150-151°C
61	O	Chlor	Methyl	Methyl	Smp. 144-147°C
62	O	Methoxy	Dimethyl- amino	Methyl	Smp. 148-151°C
63	O	Methyl	Methoxy	Methyl	Smp. 148-151°C
64	O	Methoxy	Methyl- amino	Methyl	Smp. 179-182°C
65	O	Chlor	Methyl- amino	Methyl	Smp. 181-183°C
66	O	Methoxy	Methoxy	Aethyl	Smp. 137-140°C
67	O	Chlor	Methoxy	Methyl	Smp. 139-142°C



- 46 -

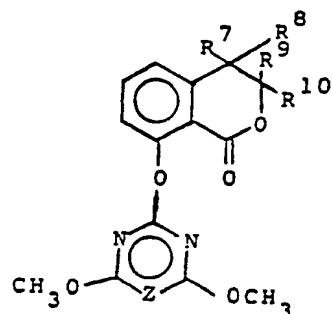
Tabelle 4

		Beispiel	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Physikalische Daten
5		68	Methyl	H	Smp. 165-167°C; (Z) IR (CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1765 cm <sup>-1</sup> <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 5,69 ppm (q, J=7Hz, CH=)
10		69	Methyl	Methyl	Smp. 193-196°C; (Z) IR (CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1768 cm <sup>-1</sup>
15		70	4-Methoxy-phenyl	H	Smp. 231-233°C; (E) <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 6,99 ppm (s, CH=)
20	72	71	Phenyl	H	Smp. 191-192°C; (Z) <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 6,46 ppm (s, CH=) (Z)
25		72	3-Methoxy-phenyl	H	Smp. 144-147°C; (Z) <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 6,43 ppm (s, CH=)
		73	Aethyl	H	Smp. 122-125°C; (Z) <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 5,64 ppm (t, J=7Hz, CH=)
		74	n-Propyl	H	Smp. 115-118°C; (Z) <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 5,66 ppm (t, J=8Hz, CH=)
30		75	H	H	

- 47 -

5

10

Tabelle 5

15

20

25

30

Beispiel	Z	-CR <sup>7</sup> R <sup>8</sup> -CR <sup>9</sup> R <sup>10</sup> -	Physikalische Daten
76	CH	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-	Smp. 180-182°C; IR(CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1728 cm <sup>-1</sup>
77	N	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-	Smp. 140-143°C
78	CH	-CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-	Smp. 78-80°C
79	CH	-CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )-	(trans-Form) <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 4.38 ppm (m, 1H) (cis-Form) <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 4.68 ppm (m, 1H)
80	CH	CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )-	Smp. 116-119°C
81	CH	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	

- 48 -

Beispiel 82

8-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-isochromen-1-on

5

Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird 8-Hydroxy-3-methyl-isochromen-1-on mit 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-methylsulfon umgesetzt, um 8-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-isochromen-1-on, Smp.

10 188-190°C, herzustellen.

Beispiel 83

3-[(Z)-Aethyliden]-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-oxy]-phthalid

350 mg (2 mMol) 7-Hydroxy-3-vinyl-phthalid, 460 mg (2,2 mMol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonyl-pyrimidin und 414 mg (3 mMol) Kaliumcarbonat werden in 10 ml Dimethylformamid eine 20 Stunde bei 100°C erhitzt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf 100 ml halbkonzentrierte Kochsalzlösung gegossen und das wässrige Gemisch zweimal mit 50 ml Aethylacetat extrahiert. Man trocknet die organische Phase über wasserfreiem Magnesiumsulfat, engt sie unter verminderterem Druck ein und unter- 25 wirft das Rohprodukt einer chromatographischen Reinigung an Kieselgel mit Aethylacetat/n-Hexan (2:3).

Auf diese Weise erhält man 250 mg 3-[(Z)-Aethyliden]-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid in Form 30 farbloser Kristalle, Smp. 163-165°C; IR-Spektrum(CHCl<sub>3</sub>): C=O 1765 cm<sup>-1</sup>. Dieses Produkt ist identisch mit der Verbindung des Beispiels 68.

- 49 -

Beispiel 84

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-hydroxy-phthalid

5

a) 15,2 g 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxyphthalid (siehe Beispiel 8) wird in einem 1:1-Gemisch von Tetrahydrofuran und Salzsäure 3 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Unter verminderter Druck wird 10 dann eingeengt, und die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält reines 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-hydroxy-phthalid. Smp. 143-145°C; IR (KBr): 1770 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,60 ppm (s, 1H).

15

b) Man kann das obige Produkt auch dadurch herstellen, dass man 6 g 3,7-Dihydroxy-phthalid in einer methanolischen Lösung von 2,6 g Kaliumhydroxid löst und eine resultierende Lösung azeotrop mit Toluol zur Trockene eindampft. Das Mono-20-Kaliumsalz wird dann in 100 ml trockenem Dimethylsulfoxid aufgenommen und portionenweise mit 1,9 g Natriumhydrid behandelt. Man führt noch 10 Minuten bei 40°C nach, versetzt dann bei Raumtemperatur mit 9,9 g 4,6-Dimethoxy-pyrimidinyl-2-methylsulfon und hält das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde 25 bei 30-35°C. Man versetzt mit Wasser und extrahiert zur Entfernung von Verunreinigungen mit Aethylacetat. Die wässrige Phase wird mit Salzsäure angesäuert und dann mit frischem Aethylacetat extrahiert. Man erhält so nach Behandlung mit Aktivkohle und/oder Filtration an Kieselgel als leicht 30 gelbliche Kristalle das 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-oxy]-3-hydroxy-phthalid. Smp. 144-146°C.

Beispiel 85

35 3-Chlor-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid

2,3 g 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-hydroxy-

- 50 -

- phthalid (siehe Beispiel 84) werden in ca. 40 ml Phosphor-oxychlorid suspendiert, und die Suspension wird 2 Stunden auf 90°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann in 250 ml Wasser bei 35-45°C eingetragen. Man verdünnt dann mit
- 5 weiteren 500 ml Wasser und filtriert das ausgefallene Kristallisat ab und wäscht es mit Wasser neutral. Man erhält als leicht gelbliche Kristalle reines 3-Chlor-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid, Smp. 143-144°C.

10

#### Beispiel 86

##### 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-fluor-phthalid

- Ein Gemisch von 1,0 g 3-Chlor-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]phthalid (siehe Beispiel 85) und 0,19 g sprühgetrocknetem Kaliumfluorid sowie einer Spatelspitze 18-Crown-6 wird 100 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt. Man filtriert dann über Celite® ab, dampft ein und kristallisiert das rohe Produkt aus Aethylacetat/n-Hexan um.
- 20 Man erhält so das 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-fluor-phthalid, Smp. 172-174°C.

#### Beispiel 87

##### 25 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methylthio-phthalid

- 1,0 g 3-Chlor-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid (siehe Beispiel 85) und 0,24 g Natriummethylmercaptid werden ca. 16 Stunden in 20 ml Tetrahydrofuran ver-
- 30 röhrt. Anschliessend filtriert man durch Celite® ab und dampft unter verminderter Druck ein. Durch Umkristallisation aus Diäthyläther/n-Hexan erhält man das 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methylthio-phthalid, Smp. 138-140°C.

- 51 -

Beispiel 88

3-Aethylthio-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid

- 5 Analog der oben beschriebenen Methode (Beispiel 87) erhält man aus 3-Chlor-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid (siehe Beispiel 85) und Natriumäthylmercaptid das 3-Aethylthio-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid. Smp. 103-106°C.

10

Beispiel 89

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-rhodano-phthalid

- 15 Ein Gemisch von 1,4 g 3-Chlor-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid (siehe Beispiel 85) und 0,46 g Kaliumrhodanid wird in Gegenwart einer Spatelspitze 18-Crown-6 in 15 ml Acetonitril 4 Stunden erhitzt. Man filtriert dann durch Celite® ab, dampft ein und chromatographiert mit 30% Aethylacetat/n-Hexan. Man erhält als hellgelbes Kristallisat das 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-rhodano-phthalid, Smp. 161-163°C.

Beispiel 90

25

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-phenoxy-phthalid

- Ein Gemisch von 1,4 g 3-Chlor-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid (siehe Beispiel 85) und 0,63 g Kaliumphenolat wird in Gegenwart einer Spatelspitze 18-Crown-6 in 15 ml Acetonitril auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach 19 Stunden filtriert man durch Celite®, dampft ein und reinigt das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Laufmittel 25% Aethylacetat/n-Hexan). Man erhält als weisses Kristallisat das 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-phenoxy-phthalid, Smp. 155-157°C.

- 52 -

Beispiel 91

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-vinyl-phthalid

5        3,6 g 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-hydroxy-phthalid (siehe Beispiel 84) werden bei -45°C in 60 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt, und die Lösung wird innert 10 Minuten mit 18 ml einer 2M Lösung von Vinylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran behandelt. Man lässt ca. 16  
10 Stunden bei Raumtemperatur nachröhren, setzt weitere 6 ml Vinylmagnesiumchloridlösung zu und erhitzt noch eine Stunde auf Rückflusstemperatur. Sodann wird die erkaltete Reaktionslösung mit 1N Salzsäure angesäuert und am Rotationsverdampfer vom Tetrahydrofuran befreit. Die wässrige Phase wird  
15 dann mit tert. Butylmethyläther extrahiert, und die organische Phase gewaschen und unter verminderter Druck eingedampft. Nach Kieselgelchromatographie mit Aethylacetat/-n-Hexan (2:3) als Laufmittel erhält man reines 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-vinyl-phthalid, Smp.  
20 94-97°C.

Beispiel 92

3-Cyano-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid

25       1,0 g 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-hydroxy-phthalid (siehe Beispiel 84) werden in eine Lösung von 2,1 g Kaliumcyanid in 15 ml Wasser eingetragen und das Ganze bei -7 bis -3°C unter Kühlung tropfenweise über 10 Minuten  
30 mit 10 ml konzentrierter Salzsäure behandelt. Man lässt ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur nachröhren und filtriert dann die ausgefallenen Kristalle ab. Man wascht sie mit Wasser nach und kristallisiert sie aus Aceton/n-Hexan um. Man erhält 0,2 g 3-Carbamoyl-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-oxy]-phthalid (siehe auch Beispiel 17).

- 53 -

Die Mutterlauge wird mit Aethylacetat/n-Hexan (1:1) als Laufmittel chromatographiert. Man erhält reines 3-Cyano-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid, Smp. 157-159°C.

5

Beispiel 93

3-Cyanomethoxy-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid

10

Ein Gemisch von 1,5 g 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-hydroxy-phthalid (siehe Beispiel 84) und 0,8 ml Chloracetonitril wird in Gegenwart von 2,1 g trockenem Kaliumcarbonat und je einer Spatelspitze Natriumjodid und 15 18-Crown-6 1 Stunde in Aethylmethylketon bei 60°C gehalten. Das erkaltete Reaktionsgut wird in tert.Butylmethyläther aufgenommen und die Lösung mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, eingedampft und chromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Aethylacetat/n-Hexan 1:1) gereinigt. 20 Man erhält so das 3-Cyanomethoxy-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid, Smp. 99-102°C.

Beispiel 94

25 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-(methoxycarbonylmethoxy)-phthalid

Analog der oben beschriebenen Methode (Beispiel 93) erhält man aus 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-30 -3-hydroxy-phthalid (siehe Beispiel 84) und Chloressigsäure-methylester das 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-(methoxycarbonylmethoxy)-phthalid, Smp. 102-104°C.

Beispiel 95

35

3-Acetoxy-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid

- 54 -

1.3 g 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-hydroxy-phthalid (siehe Beispiel 84) werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst, und die Lösung wird mit 0,6 ml Triäthylamin versetzt und dann tropfenweise bei 25°C (Innentemperatur) 5 mit 0,5 ml Acetylchlorid behandelt. Nach 2-stündigem Nachröhren bei Raumtemperatur extrahiert man mit Aethylacetat gegen Eiswasser und verdünnter Salzsäure, wäscht die organische Phase mit Natriumchloridlösung, trocknet sie über wasserfreiem Magnesiumsulfat und dampft sie unter verminder- 10 tem Druck ein. Mittels Säulenchromatographie an Kieselgel [Laufmittel: Aethylacetat/n-Hexan (2:3)] erhält man als weisses Kristallisat das 3-Acetoxy-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid, Smp. 119-120°C.

15

Beispiel 96

3-(Aethoxycarbonylmethyl)-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid

20 Ein Gemisch von 1,5 g 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-hydroxy-phthalid (siehe Beispiel 84) und 2,5 g (Aethoxycarbonylmethylen)-triphenyl-phosphoran wird in ca. 40 ml Tetrahydrofuran 10 Stunden bei Rückflusstemperatur gehalten. Das Lösungsmittel wird dann abgedampft und das 25 zurückbleibende Reaktionsgut an einer Kieselgelsäule (Laufmittel: Aethylacetat/n-Hexan 1:1) gereinigt. Man erhält so das 3-(Aethoxycarbonylmethyl)-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid, Smp. 150-152°C.

30

Beispiel 97

3-(Dimethoxyphosphonyl)-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid

35 1.0 g 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-hydroxy-phthalid (siehe Beispiel 84) wird in 30 ml Methanol gelöst, 0.88 ml 5,4M Natriummethylat-Lösung zugesetzt und dann das

- 55 -

Ganze tropfenweise mit 0,43 ml Dimethylphosphit behandelt.  
Man belässt eine Stunde bei Raumtemperatur und fügt dann  
0,33 ml Methansulfonsäure zu und dampft das Reaktionsgemisch  
unter verminderter Druck ein. Der Rückstand wird in Aethyl-  
5 acetat aufgenommen, und die Lösung je einmal mit 2N Salz-  
säure und Natriumchloridlösung gewaschen. Man behandelt die  
organische Lösung mit Aktivkohle und kristallisiert das Pro-  
dukt aus Aethylacetat/n-Hexan um. Man erhält das  
3-(Dimethoxyphosphonyl)-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin  
10 -2-yl)oxy]-phthalid,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,70 ppm (d, 11Hz,  
1H), 3,93 und 3,64 ppm (2d, 11Hz, P(O)  $(\text{OCH}_3)_2$ ); Smp.  
135-137°C.

Beispiel 98

15

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxyz-3-methyl-2-benzo-  
thiophen-1(3H)-on

1.21 g 7-Hydroxy-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion  
20 werden in 10 ml Acetonitril zusammen mit 0,83 g  
4,6-Dimethoxy-pyrimidinyl-2-methylsulfon und 1,05 g Kalium-  
carbonat in Gegenwart einer Spatelspitze 18-Crown-6 2 Stun-  
den auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Reaktionsgut wird  
in Aethylacetat aufgenommen, und die organische Lösung mit  
25 Wasser und Natriumchloridlösung gewaschen, unter verminder-  
tem Druck eingedampft und dann chromatographisch gereinigt  
(Laufmittel 30% Diäthyläther in n-Hexan). Man erhält als  
gelbliche Kristalle das 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-  
oxy]-3-methyl -2-benzothiophen-1(3H)-on, Smp. 157-159°C;  
30 IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): 1682, 1600, 1555, 1356, 1240, 1190  
 $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,86 ppm (q, 1H), 1,78 ppm (d,  
3H).

Beispiel 99

35

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxyz-3-methyl-isobenzo-  
furan-1(3H)-thion

- 56 -

Ein Gemisch von 6,35 g 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid (siehe Beispiel 1) und 8,92 g 2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-2,4-dithioxo-1,3,2,4-dithiadiphosphetan (Lawesson Reagens) wird in 40 ml Xylol ca. 16  
 5 Stunden bei Rückflusstemperatur gehalten. Das Reaktionsgut wird dann über Kieselgel (Laufmittel: 30% Diäthyläther/-n-Hexan) filtriert und aus Aethylacetat/n-Hexan umkristallisiert. Man erhält so als gelbes Kristallisat das  
 10 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion, Smp. 163-164°C; IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): 1602, 1570, 1358, 1304, 1195  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,80 ppm (q, 1H), 1,71 ppm (d, 3H).

Beispiel 100

15

7-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion

1,0 g 7-Hydroxy-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion wird  
 20 zu einer Suspension von 0,15 g Natriumhydrid in absolutem Dimethylformamid eingetragen und nach beendeter Wasserstoffentwicklung mit 1,0 g 2-Chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin versetzt. Man lässt 5 Stunden bei Raumtemperatur nachröhren, gibt dann Eiswasser zu, extrahiert mit Aethylacetat und  
 25 wäscht mit Natriumchloridlösung. Das eingedampfte Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Laufmittel: 45% Aethylacetat in n-Hexan) und aus Aceton/n-Hexan umkristallisiert. Man erhält so als gelbes Kristallisat das 7-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-  
 30 -thion, Smp. 177-178°C; IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): 1590, 1560, 1366, 1304, 1140  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,81 ppm (q, 1H), 1,73 ppm (d, 3H).

II. Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel II

35

Beispiel 101

7-Hydroxy-3-methyl-phthalid

- (i) Zu einer Lösung von 5,32 g 1-(2,2-Dimethylpropanoyloxy)-3,5-dioxo-exo-10-oxatricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-en  
5 (Verbindung der Formel VI, in der R<sup>14'</sup> Wasserstoff und R<sup>15</sup> 2,2-Dimethylpropanoyloxy bedeuten) in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran werden unter Argon bei -78°C 12,5 ml Methyl-lithium (1,6M in Diäthyläther) innert 30 Minuten zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe lässt man das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und giesst es dann auf 100 ml eiskalte gesättigte Monokaliumphosphatlösung. Die wässrige Lösung wird dreimal mit Diäthyläther extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit Monokaliumphosphatlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und 15 nach Entfärben mit Aktivkohle filtriert und eingeengt. Das gelbfarbene Rohprodukt wird aus Diäthyläther/n-Hexan umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man 1,8 g (32% der theoretischen Ausbeute) (3α,4β,7β,7α)-Hexahydro-1-hydroxy-1-methyl-3-oxo-4,7-epoxyisobenzofuran-4-yl-pivalat  
20 als gelbliche Kristalle, Smp. 153-154°C (= Verbindung der Formel VIII, in der R<sup>4'</sup> Methyl, R<sup>14'</sup> Wasserstoff und R<sup>15</sup> 2,2-Dimethylpropanoyloxy bedeuten).  
  
(ii) 1,7 g des Produktes der bisherigen Reaktionsstufe  
25 werden bei 2-4°C unter Argon zu einer Suspension von 0,31 g Natriumborhydrid in 40 ml absolutem Aethanol gegeben. Nach erfolgter Zugabe lässt man das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und giesst es auf 60 ml 1N Salzsäure. Man dampft' das Aethanol unter verminderter Druck ab, filtriert die resultierenden weissen Kristalle ab und wäscht sie mit Wasser nach und trocknet sie. Auf diese Weise erhält man 0,87 g (86% der theoretischen Ausbeute) (3α,4β,7β,7α)-Hexahydro-1-methyl-3-oxo-4,7-epoxyisobenzofuran-4-yl-pivalat als farblose Kristalle, Smp. 114-115°C.  
30  
35 (iii) 11,4 g des Produktes der bisherigen Reaktionsstufe werden portionenweise zu 30 ml mit Aethanol/Eis gekühlter

- 58 -

konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Nach erfolgter Zugabe wird das Gemisch auf Eis gegossen, und man filtriert dann die ausgefallenen Kristalle und wäscht sie bis zur Neutralität mit Wasser nach. Auf diese Weise erhält man 6.4 g (91% der theoretischen Ausbeute) 7-Hydroxy-3-methyl-phthalid als beige Kristalle, Smp. 107-108°C.

Beispiel 102

10 3,3-Dimethyl-7-hydroxy-phthalid

(i) Eine aus 1.43 g Magnesium und 8.37 g Methyljodid in 65 ml Diäthyläther hergestellte Grignard-Lösung wird zu einer Lösung von 7.85 g 1-(2,2-Dimethylpropanoyloxy)-3,5-  
15 -dioxo-exo -10-oxatricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-en in 35 ml Tetrahydrofuran so zugetropft, dass die Temperatur -25°C nicht übersteigt. Nach Beendigung der Zugabe röhrt man das Reaktionsgemisch noch einige Stunden bei Raumtemperatur nach, säuert es dann mit 2N Salzsäure auf pH 2 an und extrahiert es mit Diäthyläther. Nach Trocknen der Aetherlösung und Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 7.5 g Rohprodukt, das man anschliessend an Kieselgel mit Diäthyläther/n-Hexan (3:1) chromatographisch reinigt. Auf diese Weise erhält man das (3aa,4B,7B,7aa)-Hexahydro-1,1-dimethyl-  
20 -3-oxo -4,7-epoxyisobenzofuran-4-yl-pivalat als Oel.  
25

(ii) Das ölige Produkt der bisherigen Reaktionsstufe wird in 2,8 ml konzentrierte Schwefelsäure aufgenommen, und die Lösung wird 20 Minuten bei 5°C gerührt. Dann giesst man die  
30 Lösung auf Eis und extrahiert mit Diäthyläther. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Auf diese Weise erhält man das 3,3-Dimethyl-7-hydroxy-phthalid als farblose Kristalle, Smp. 128-134°C.

- 59 -

Beispiel 103

3-Aethyl-7-hydroxy-phthalid

- 5 (i) Zu einer Lösung von 5,2 g 2-Methoxy-N,N-diäthyl-benzamid und 2,91 g Tetramethylenäthylendiamin in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran werden 13,7 ml sek. Butyllithium (1,4M in Cyclohexan/Isopentan) so zugetropft, dass die Temperatur -68°C nicht übersteigt. Nach erfolgter Zugabe  
10 führt man das Reaktionsgemisch noch eine Stunde bei -78°C und gibt anschliessend 2,5 ml Propionaldehyd zu. Man lässt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur kommen, führt es eine Stunde nach und verdünnt es mit 300 ml Diäthyläther. Die organische Phase wird mit 2N Salzsäure und  
15 danach mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Auf diese Weise erhält man das 6-(1-Hydroxyäthyl)-2-methoxy-N,N-diäthyl-benzamid als Rohprodukt.
- 20 (ii) Das Rohprodukt der bisherigen Reaktionsstufe wird in 48%igen wässrigen Bromwasserstoff aufgenommen, und die Lösung ca. 16 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Dann wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und zweimal mit Diäthyläther extrahiert. Nach Trocknen über wasserfreiem  
25 Magnesiumsulfat und Eindampfen verbleibt ein Rohprodukt, das man anschliessend an Kieselgel mit Diäthyläther/n-Hexan (1:4) chromatographisch reinigt. Auf diese Weise erhält man das 3-Aethyl-7-hydroxy-phthalid, IR-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1738 cm<sup>-1</sup>.
- 30

Beispiel 104

7-Hydroxy-3-isopropyl-phthalid

- 35 (i) Eine Lösung von 8,0 g 1-(2,2-Dimethylpropanoyloxy)-3,5-dioxo-exo -10-oxatricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-en in 25 ml Tetrahydrofuran wird zu einer Grignard-Lösung von 6,8 g

- 60 -

Isopropylmagnesiumchlorid in 33 ml Tetrahydrofuran so  
zugetropft, dass die Temperatur -20°C nicht übersteigt. Nach  
erfolgter Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch auf Raum-  
temperatur kommen und röhrt es ca. 16 Stunden nach. Unter  
5 Eiskühlung wird dann mit 45 ml 2N Salzsäure der pH-Wert des  
Gemisches auf 2 gebracht, und man extrahiert zweimal mit 300  
ml Diäthyläther. Die organische Phase wird über wasserfreiem  
Magnesiumsulfat getrocknet, unter verminderterem Druck einge-  
dampft und das resultierende Rohprodukt an Kieselgel mit  
10 Diäthyläther/n-Hexan (3:7) chromatographisch gereinigt. Auf  
diese Weise erhält man das (3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,7 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-Hexahydro-  
-1-isopropyl-3-oxo -4,7-epoxyisobenzofuran-4-yl-pivalat.

(ii) Das Produkt der bisherigen Reaktionsstufe wird in  
15 konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, und die Lösung wird  
20 Minuten bei 5°C gerührt. Dann giesst man das Gemisch auf  
Eis und extrahiert mit Diäthyläther. Nach Trocknen und  
Eindampfen der Aether-Lösung erhält man das 7-Hydroxy-3-iso-  
propyl-phthalid als farblose Kristalle.

20

Beispiel 105

3,7-Dihydroxypthalid

25 4,4 g 3-Hydroxy-7-methoxy-phthalid [siehe B.L. Chenard  
et al., J. Org. Chem. 49, 318 (1984) für dessen Herstellung]  
werden in 100 ml 48%iger Bromwasserstoffssäure 75 Minuten auf  
Rückflusstemperatur erhitzt. Anschliessend giesst man das  
Reaktionsgemisch auf Eiswasser und extrahiert das wässrige  
30 Gemisch viermal mit Aethylacetat. Die vereinigten organi-  
schen Phasen werden mit Kochsalzlösung gewaschen, über  
wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter verminder-  
tem Druck eingeengt. Man filtriert das Rohprodukt durch eine  
kurze Kieselgelsäule mit Aethylacetat als Laufmittel und  
35 entfärbt das so erhaltene braune Öl durch Erhitzen in  
Gegenwart von Aktivkohle. Auf diese Weise erhält man 2,5 g  
eines gelblichen, amorphen Festkörpers, also das rohe

- 61 -

3,7-Dihydroxyphthalid, das eventuell ungereinigt zur Herstellung eines weiteren Ausgangsmaterials der Formel II, z.B. 7-Hydroxy-3-methoxy-phthalid (siehe Beispiel 118) verwendet werden kann.

5

Beispiel 106

3,7-Dihydroxyphthalid

10 Die Titelverbindung kann auch wie folgt hergestellt werden:

3,0 g 3-Hydroxy-7-methoxy-phthalid [siehe B.L. Chenard et al., J. Org. Chem. 49, 318 (1984)] werden portionenweise 15 zu einer Suspension von 8,2 g Aluminiumtrichlorid in 50 ml Methylenechlorid eingetragen, wobei die Innentemperatur bei 27°C gehalten wird. Man röhrt noch weitere 5 Stunden bei Raumtemperatur nach, giesst das Gemisch dann in 200 ml eiskalte 1N Salzsäure und extrahiert dreimal mit je 200 ml 20 Aethylacetat. Man wäscht die organische Lösung mit Natriumchlorid-Lösung und trocknet sie über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Nach Abdampfen der Lösungsmittel und Umkristallisieren aus Aethylacetat und n-Hexan erhält man reines 3,7-Dihydroxyphthalid, Smp. 124-126°C.

25

Beispiel 107

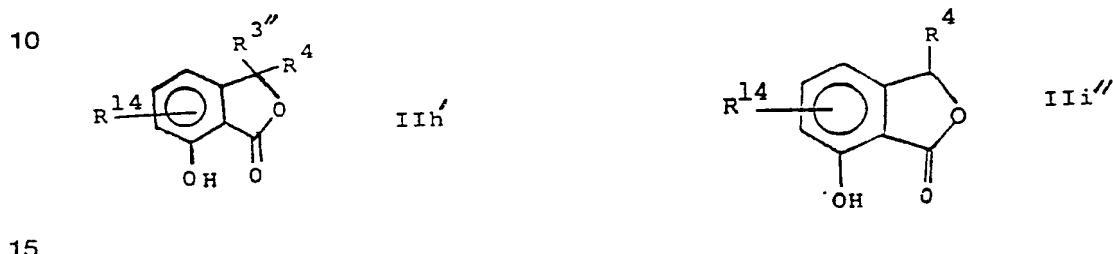
3,3-Diisopropyl-7-hydroxy-phthalid

30 Analog dem in Beispiel 102 beschriebenen Verfahren erhält man ausgehend von 1-(2,2-Dimethylpropanoyloxy)-3,5-dioxo-exo-10-oxatricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-en und Iso-propylmagnesiumjodid über das (3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,7 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-Hexahydro-3,1-diisopropyl-3-oxo-4,7-epoxyisobenzofuran-4-yl-pivalat 35 das 3,3-Diisopropyl-7-hydroxy-phthalid.

- 62 -

Beispiele 108-117

Analog dem in Beispiel 103 beschriebenen Verfahren erhält man aus 2-Methoxy-N,N-diäthyl-benzamid, Butyllithium und dem diesbezüglichen Aldehyd bzw. Keton R<sup>3''</sup>R<sup>4</sup>CO (siehe Reaktionsschema 2) die in der nachfolgenden Tabelle 6 angegebenen Ausgangsmaterialien der Formel IIh' oder IIIi'':

Tabelle 6

	Beispiel	Formel IIh' oder IIIi''	R <sup>3''</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>14</sup>	Physikalische Daten
25	108	IIh'	tert.Butyl	H	H	
	109	IIh'	Aethyl	Methyl	H	Flüssigkeit
	110	IIh'	Phenyl	H	H	Smp. 166-167°C
	111	IIIi''	-	Methyl	H	Smp. 107-108°C
	112	IIIi''	-	H	H	Festkörper
	113	IIIi''	-	Methyl	6-Methyl	Smp. 44-45°C
	114	IIIi''	-	Methyl	4-Chlor	Smp. 114-115°C
	115	IIIi''	-	Methyl	4-Brom	Smp. 105-107°C
	116	IIIi''	-	n-Propyl	H	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 5,50 ppm (doppel-d, 8x4 Hz, 1H)
35						

- 63 -

117	III"	-	n-Butyl	H	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 5,50 ppm (doppel-d, 8x4 Hz, 1H)
5					

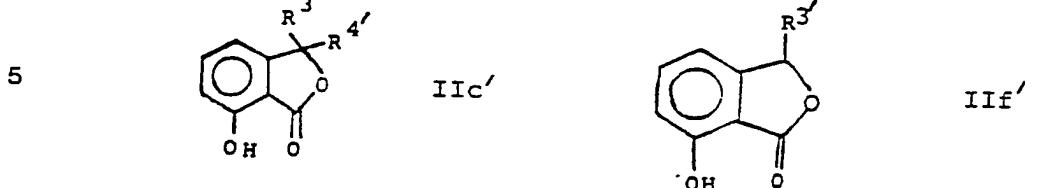
Beispiel 1187-Hydroxy-3-methoxy-phthalid

10 Eine Lösung von 2,5 g 3,7-Dihydroxyphthalid (als Rohprodukt - siehe Beispiele 105 und 106) in 70 ml Methanol wird mit 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und nach anschliessender Zugabe von 3A-Molekularsieb ca. 16 Stunden stehen gelassen. Dann filtriert man das Gemisch und dampft das Filtrat ein. Das Rohprodukt, 3 g gelbes Öl, wird an Kieselgél unter Verwendung von Aethylacetat/n-Hexan (3:7) chromatographisch gereinigt (Flashchromatographie). Auf diese Weise erhält man 1,9 g (70% der theoretischen Ausbeute) 7-Hydroxy-3-methoxy-phthalid als rötliche Kristalle, Smp. 77-79°C (nach Kristallisation aus Diäthyläther/n-Hexan); IR-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1745 cm<sup>-1</sup>.

Beispiele 119-129

25 Analog dem in Beispiel 118 beschriebenen Verfahren erhält man aus 3,7-Dihydroxyphthalid bzw. 3,7-Dihydroxy-3-methyl-phthalid und der diesbezüglichen Hydroxyverbindung in Gegenwart einer katalytischen Menge Schwefelsäure die in der nachfolgenden Tabelle 7 angegebenen Ausgangsmaterialien der Formel IIc' oder IIf':

- 64 -



10

		Beispiel Formel IIc' oder IIIf'	R <sup>3'</sup>	R <sup>4'</sup>	Physikalische Daten
15					
119		IIIf'	Isopropoxy	-	Smp. 98-100°C
120		IIIf'	Benzylxy	-	Smp. 94-95°C
121		IIIf'	tert.Butoxy	-	Smp. 144-146°C
20	122	IIIf'	Aethoxy	-	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 6,39 ppm (s, 1H)
123		IIc'	Methoxy	Methyl	IR-Spektrum (CHCl <sub>3</sub> ): C=O 1738 cm <sup>-1</sup>
25					
124		IIc'	2-Chloräthoxy	H	Smp. 117-119°C
125		IIc'	Propargyloxy	H	Smp. 94-96°C
126		IIc'	n-Propoxy	H	Smp. 63-64°C
127		IIc'	2-Methoxy-		
30			äthoxy	H	Smp. 79-80°C
128		IIc'	2-Methylthio-		
129		IIc'	äthoxy	H	
			n-Butoxy	H	
35					

- 65 -

Beispiel 130

7-Hydroxy-3-methoxy-3-methyl-phthalid

5 Die Titelverbindung (siehe auch Beispiel 123) kann auch wie folgt hergestellt werden:

10 1.5 g 3-Hydroxy-7-methoxy-3-methyl-phthalid (siehe folgendes Beispiel 131) werden in 50 ml mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methanol eine Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen, und das Gemisch wird danach in Aethylacetat aufgenommen und mit eiskalter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittel erhält man das 3,7-Dimethoxy-3-methyl-phthalid, Smp. 101-104°C.

15 1.45 g des obigen Produktes werden in 20 ml Methylenechlorid mit 3.4 g Aluminiumtrichlorid 45 Minuten röhren gelassen, und das Gemisch wird dann mit Eiswasser versetzt und zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die 20 organische Phase wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck eingeengt. Man erhält so das 7-Hydroxy-3-methoxy-3-methyl-phthalid, Smp. 106-109°C; IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\text{C}=\text{O}$   $1740 \text{ cm}^{-1}$ .

25 Beispiel 131

3,7-Dihydroxy-7-methoxy-3-methyl-phthalid

30 5.4 g 3-Methoxy-phthalsäureanhydrid [siehe A.V.R. Rao et al., Indian J. Chem. 20B, 248 ff. (1981)], 4.7 g Malonsäure und 9 ml Triäthylamin werden langsam erhitzt. Dabei wird die Suspension bei 55°C rührbar, und ab 68°C erfolgt eine mässig starke  $\text{CO}_2$ -Entwicklung. Man hält die Innentemperatur bis zur Beendigung der Gasentwicklung bei 35 73°C (ca. 1 Stunde) und erhitzt dann noch weitere 4 Stunden auf Rückflusstemperatur (Innentemperatur 85°C). Das erkalte Reaktionsgemisch wird mit Aethylacetat gegen Wasser

- 66 -

extrahiert. Die wässrige Phase wird dann auf pH 1,7 gestellt und mit frischem Aethylacetat dreimal extrahiert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck eingedampft. Durch fraktionierte Kristallisation

- 5 (Aethylacetat/n-Hexan) erhält man das  
3-Hydroxy-7-methoxy-3-methyl-phthalid, Smp. 156-158°C;  
IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): C=O  $1772 \text{ cm}^{-1}$ .

- 1.9 g des obigen Produktes wird in 20 ml  
10 Methylenechlorid gelöst, und die Lösung wird bei -70°C mit  
3,5 g Bortribromid behandelt. Man nimmt das Gemisch dann in  
eiskalte verdünnte Salzsäure auf und extrahiert die  
organische Phase mit Aethylacetat, trocknet sie über  
wasserfreiem Natriumsulfat und dampft sie unter verminderter  
15 Druck ein. Auf diese Weise erhält man als amorphe Feststoff  
rohes 3,7-Dihydroxy-3-methyl-phthalid, das eventuell  
ungereinigt zur Herstellung eines weiteren Ausgangsmaterials  
der Formel II (z.B. 7-Hydroxy-3-methoxy-3-methyl-phthalid)  
verwendet werden kann.

20

Beispiel 132

4-Hydroxy-1,3-dihydro-3-oxo-1-isobenzofurancarboxamid

- 25 2,8 g 3,7-Dihydroxy-phthalid (siehe Beispiele 105 und  
106) wird zu einer Lösung von 7,5 g Kaliumcyanid in 35 ml  
Wasser eingetragen, und das Gemisch wird unter Eiskühlung  
langsam mit 25 ml konzentrierter Salzsäure versetzt, so dass  
die Innentemperatur nicht über 10°C steigt. Man hält das  
30 Reaktionsgemisch weitere 5 Stunden bei Raumtemperatur und  
filtriert dann die Kristalle ab. Das mit Wasser gewaschene  
und gut getrocknete Produkt (Smp. 213-215°C) ist reines  
4-Hydroxy-1,3-dihydro-3-oxo-1-isobenzofurancarboxamid.

35

Beispiel 1337-Hydroxy-3-trifluormethyl-phthalid

- 5 Ein Gemisch von 26,4 g N,N-Dimethyl-2-methoxy-benzamid und 19 ml Tetramethyläthylendiamin in 120 ml absolutem Tetrahydrofuran wird bei -70°C mit 100 ml einer 1,4-molaren Lösung von sek.Butyllithium in Cyclohexan/Isooctan behandelt und nach 45 Minuten innert 20 Minuten tropfenweise mit  
10 27,3 ml Trifluoracetessigester versetzt. Man lässt ca. 16 Stunden auf Raumtemperatur kommen, versetzt mit 200 ml Wasser und säuert mit Salzsäure auf pH 2 an. Das Gemisch wird mit insgesamt 600 ml Diäthyläther extrahiert, und die organische Phase über wasserfreiem Magnesiumsulfat  
15 getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel:Aethylacetat/n-Hexan 1:1). Man erhält auf diese Weise das 3-Hydroxy-7-methoxy-3-trifluormethyl-phthalid, IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): C=O 1785  $\text{cm}^{-1}$ .  
20  
11,1 g des obigen Produktes wird in 140 ml Aethanol portionenweise mit 1,5 g Natriumborhydrid bei Raumtemperatur versetzt. Man nimmt in salzaures Eiswasser auf und extrahiert mit frischem Diäthyläther. Nach Entfernen der  
25 Lösungsmittel und anschliessender Chromatographie erhält man reines 7-Methoxy-3-trifluormethyl-phthalid, IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): C=O 1785  $\text{cm}^{-1}$ .  
  
4,6 g des obigen Produktes werden in 30 ml  
30 Tetrahydrofuran bei -70°C tropfenweise mit 7,0 g Bortribromid behandelt. Man lässt langsam auf Raumtemperatur kommen und schüttelt dann mit Aethylacetat gegen Eiswasser aus. Die Lösungsmittel werden entfernt und das Rohprodukt über Kieselgel filtriert (Laufmittel:Aethylacetat/n-Hexan  
35 1:1). Man erhält kristallines  
7-Hydroxy-3-trifluormethyl-phthalid, IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ):

- 68 -

C=O 1766 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5.68 ppm (q, 6 Hz, 1H).

Beispiel 134

5    3,7-Dihydroxy-3-trifluormethyl-phthalid

Die Titelverbindung kann analog dem obigen Beispiel  
133 aus 3-Hydroxy-7-methoxy-3-trifluormethyl-phthalid  
(siehe Beispiel 133) und Bortribromid hergestellt werden;  
10 Smp. 128-129°C.

Beispiel 135

7-Mercapto-3-methyl-phthalid

15                  24 g 7-Hydroxy-3-methylphthalid werden in eine wässrige  
Lösung von 8,2 g Kaliumhydroxid in 130 ml Wasser  
eingetragen, und das Gemisch wird dann tropfenweise unter  
gutem Rühren und Kühlen mit 23,5 g Dimethylcarbamoylchlorid  
20 behandelt. Nach 90 Minuten wird mit Natriumhydroxid-Lösung  
auf pH 11 gestellt, Eis zugegeben und zweimal mit  
Aethylacetat extrahiert. Nach Trocknen und Abdampfen des  
Lösungsmittels sowie Umkristallisieren aus Aethylacetat und  
n-Hexan erhält man das O-(1,3-Dihydro-3-methyl-1-oxo  
25 -7-isobenzofuranyl)-dimethylthiocarbamat, Smp. 163-164°C.

26 g des obigen Produktes werden in 180 ml  
Resorcin-dimethyläther aufgenommen, und das Gemisch wird 24  
Stunden auf 212°C erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch  
30 wird mit Aethylacetat/n-Hexan (2:1) als Laufmittel durch  
Kieselgel filtriert und nach Entfernen der Lösungsmittel  
umkristallisiert. Man erhält das S-(1,3-Dihydro-3-methyl  
-1-oxo-7-isobenzofuranyl)-dimethylthiocarbamat, Smp.  
144-145°C.

35

- 69 -

18.4 g des obigen Produktes in einem Gemisch von 120 ml Methanol und 60 ml Chloroform wird mit einer Lösung von 4.2 g Natrium in 180 ml Methanol behandelt. Man führt ca. 3 Stunden bei Raumtemperatur und fügt dann 390 ml Aethylacetat 5 zu. Die Lösungsmittel werden nun grösstenteils unter verminderter Druck entfernt, und der Rückstand wird mit Aethylacetat gegen gesättigte Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Durch Filtration an Kieselgel [Laufmittel: Aethylacetat/n-Hexan 1:2] erhält man reines 10 7-Mercapto-3-methyl-phthalid, Smp. 40°C.

Beispiel 136

7-Hydroxy-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion

15 3.9 g 7-Hydroxy-3-methyl-phthalid (siehe Beispiele 101 und 111) und 5.1 g Lawesson-Reagens werden in 20 ml Xylol 4 Stunden auf 140°C erhitzt. Durch chromatographische Filtration des Gemisches an Kieselgel [Laufmittel: Aethylacetat/n-Hexan (1:9)] erhält man das 20 7-Hydroxy-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion, Smp. 39-41°C; IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): C=O 1624, 1604, 1368, 1330, 1304, 1165  $\text{cm}^{-1}$ ; Massenspektrum: 180 ( $M^+ = 100$ ), 165(58), 137(24).

25

Beispiel 137

7-Hydroxy-3-vinyl-phthalid

30 600 mg 3,7-Dihydroxyphthalid (siehe Beispiele 105 und 106) werden in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran bei -78°C gerührt. Unter einer Argon-Atmosphäre werden dann 6 ml einer 2M Vinylmagnesiumchloridlösung in Tetrahydrofuran mittels Spritze zugegeben. Man lässt das Reaktionsgemisch auf 35 Raumtemperatur kommen und giesst es auf 100 ml 1N Salzsäure. Man extrahiert anschliessend zweimal mit je 75 ml Aethylacetat und wäscht die vereinigten organischen Phasen

- 70 -

mit Kochsalzlösung, trocknet mit wasserfreiem Magnesiumsulfat und engt die organische Lösung unter verminderter Druck ein. Es verbleiben 600 mg Rohprodukt, das man an Kieselgel mit Aethylacetat/n-Hexan (1:1) einer 5 Flashchromatographie unterwirft.

Auf diese Weise erhält man 380 mg (60% der theoretischen Ausbeute) 7-Hydroxy-3-vinyl-phthalid.

10

Beispiel 138

7-Hydroxy-3-isopropyliden-phthalid

(i) Analog dem in Beispiel 104 beschriebenen Verfahren werden 10 g 1-(2,2-Dimethylpropanoyloxy)-3,5-dioxo-exo-15-oxatricyclo[5.2.1.0(2.6)]dec-8-en in 25 ml Tetrahydrofuran bei -35°C vorgelegt, und die Lösung wird dann mit 3,9 g Isopropylmagnesiumchlorid in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt. Man lässt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen, gibt 20 dann 27 ml 2N Salzsäure zu, extrahiert zweimal mit Diäthyläther, trocknet die organische Phase über wasserfreiem Magnesiumsulfat und dampft sie ein. Auf diese Weise erhält man das (3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,7 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-Hexahydro-1-hydroxy-1-isopropyl-3-oxo-4,7-epoxyisobenzofuran-4-yl-pivalat als Rohprodukt.

25

(ii) Das so erhaltene Rohprodukt wird bei 0°C in konzentrierte Schwefelsäure aufgenommen und die Lösung 20 Minuten gerührt. Man giesst die Lösung anschliessend auf Eis, extrahiert das wässrige Gemisch mit Diäthyläther und trocknet die 30 organische Phase über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Das ölige Rohprodukt wird anschliessend mit einer 20%igen Lösung von Diäthyläther in n-Hexan chromatographisch aufgetrennt. Man erhält auf diese Weise das 7-Hydroxy-3-isopropyliden-

35

-phthalid als nicht weiter charakterisierten Feststoff.

Beispiel 139

5 (Z)-3-Aethyliden-7-hydroxy-phthalid

Zu einer Lösung von 3,6 g Natrium in 130 ml Methanol werden unter Stickstoff bei 0-10°C 14,5 ml Dimethylphosphit zugetropft und gleichzeitig portionenweise 20 g  
10 3-Hydroxy-7-methoxy-phthalid (siehe Beispiel 118) eingetragen. Man lässt dann 30 Minuten bei Raumtemperatur nachröhren und gibt dann innerst 10 Minuten 11,3 ml Methansulfonsäure zu. Nach einer weiteren Stunde wird das Methanol unter verminderter Druck grösstenteils  
15 abdestilliert, der Rückstand auf 400 ml verdünnte Salzsäure und Eis gegossen und das wässrige Gemisch dreimal mit 900 ml Aethylacetat extrahiert. Man wäscht die organische Phase mit Natriumchloridlösung, trocknet sie über wasserfreiem Magnesiumsulfat, dampft unter verminderter Druck ein und  
20 kristallisiert den Rückstand aus Aethylacetat/n-Hexan um. Man erhält auf diese Weise reines 3-Dimethoxyphosphonyl-  
-7-methoxy-phthalid. Smp. 129-131°C.

12,3 g des obigen Produktes werden in 750 ml trockenem  
25 Tetrahydrofuran gelöst, und die Lösung wird bei 3°C mit 5,2 g Kalium-tert.butylat behandelt. Nach einstündigem Nachröhren bei dieser Temperatur werden 2,8 ml Acetaldehyd zugetropft, und das Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde bei 12°C nachgeführt. Es wird wie oben auf verdünnte  
30 Salzsäure und Eis gegossen und mit Aethylacetat extrahiert und die organische Phase mit Wasser und mit Natriumchloridlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck eingedampft. Man filtriert durch Kieselgel [Laufmittel: Aethylacetat/n-Hexan  
35 (7:3)] und erhält als (E/Z)-Gemisch rohes 7-Methoxy-3-äthyliden-phthalid, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5,88 ppm und 5,64 ppm (2q, J=7,5 Hz, (E) und (Z) CH=). Eine Vorfraktion enthält

- 72 -

reines (Z)-7-Methoxy-3-äthyliden-phthalid, Smp. 106-109°C.

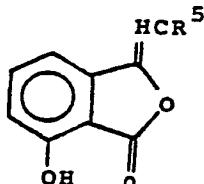
1.1 g des obigen Produktes werden zusammen mit 2,8 g Aluminiumtrichlorid in 50 ml Methylenchlorid 2 Stunden bei  
 5 Raumtemperatur gerührt, und das Gemisch wird dann auf eiskalte, verdünnte Salzsäure gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird mit halbgesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter  
 10 vermindertem Druck eingeengt. Man erhält auf diese Weise reines (Z)-3-Aethyliden-7-hydroxy-phthalid, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5,70 ppm (q, J=7, 5Hz, CH=).

Beispiele 140-144

15

Analog dem in Beispiel 139 beschriebenen Verfahren erhält man aus 3-Hydroxy-7-methoxy-phthalid über 3-Dimethoxyphosphonyl-7-methoxy-phthalid, das mit dem diesbezüglichen Aldehyd zur entsprechenden Verbindung XIX umgesetzt wird, die ihrerseits mit Aluminiumtrichlorid behandelt wird (siehe Reaktionsschema 3: XVII→XVIII→XIX→IIk), die in der nachfolgenden Tabelle 8 angegebenen Ausgangsmaterialien der Formel

25



IIk'

30

35

- 73 -

Beispiel	R <sup>5</sup>	Physikalische Daten
5 140	Aethyl	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 5.89 und 5,66 ppm [2q, J=8Hz, (E) und (Z) CH=]
141	4-Methoxy- phenyl	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 6,40 ppm (s, CH=)
10 142	Phenyl	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 6,45 ppm (s, CH=)
143	3-Methoxy- phenyl	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 6,43 ppm (s, CH=)
144	n-Propyl	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 5,90 und 5,67 ppm [2q, J=8Hz, (E) und (Z) CH=]
15		

Beispiel 14520 3,4-Dihydro-8-hydroxy-4-methyl-1H-2-benzopyran-1-on

39,5 g N,N-Dimethyl-2-methoxy-benzamid und 28,5 ml Tetramethyläthylendiamin werden in 190 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt, und das Gemisch wird bei -70°C mit 150 ml einer 1,4-molaren sek.-Butyllithium-Lösung in Cyclohexan/Isopentan lithiert. Nach 45-minütigem Nachrühren bei -70°C werden innerst 25 Minuten 25,6 ml Aethylbromid zugetropft, und das Reaktionsgemisch wird dann langsam auf Raumtemperatur kommen gelassen. Man versetzt dann mit Wasser, stellt mit Salzsäure auf pH 2 und extrahiert zweimal mit Diäthyläther. Der Rückstand wird mit Aethylacetat/n-Hexan (4:6) an Kieselgel gereinigt. Man erhält als farbloses Oel das 6-Aethyl-N,N-dimethyl-  
-2-methoxy-benzamid, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,82 ppm (m), 3,40 ppm (m) und 3,12 ppm (2q, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,56 ppm (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

- 74 -

5,8 g des obigen Produktes und 3,5 g Tetramethyläthylendiamin werden bei -70°C in 150 ml absolutem Tetrahydrofuran mit 24,8 ml 1,4-molarer sek.-Butyllithium-Lösung in Cyclohexan/Isooctan lithiiert  
5 und nach 1 Stunde mit 3 g frisch sublimiertem Formaldehyd versetzt. Man lässt langsam auf Raumtemperatur kommen, gibt 30 ml konzentrierte Salzsäure zu (pH 1,5) und extrahiert zweimal mit Aethylacetat. Die Lösungsmittel werden dann unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende ölige  
10 Produkt wird in 150 ml 48%-ige Bromwasserstoffsäure aufgenommen und das Gemisch 6 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Man extrahiert mit frischem Aethylacetat, wäscht mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung, trocknet über wasserfreiem Magnesiumsulfat und dampft unter  
15 vermindertem Druck ein. Das zurückbleibende Produkt wird chromatographiert (Laufmittel: Aethylacetat/n-Hexan 1:3). Man erhält als gelbes Öl das 3,4-Dihydro-8-hydroxy-4-methyl  
-1H-2-benzopyran-1-on, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4,56 und 4,27 ppm  
(2q, 7x11 Hz, 2H), 3,14 ppm (m, 1H), 1,36 ppm (d, 7 Hz,  
20 CH<sub>3</sub>).

Beispiel 146

cis- und trans-3,4-Dihydro-8-hydroxy-3,4-dimethyl-1H-2-  
25 benzopyran-1-on

Analog dem in Beispiel 143 beschriebenen Verfahren kann aus 6-Aethyl-N,N-dimethyl-2-methoxy-benzamid und Acetaldehyd das zur Herstellung der Verbindungen der Beispiele 79 und 80  
30 verwendete 3,4-trans- und cis-3,4-Dihydro-8-hydroxy-3,4-dimethyl-1H-2-benzopyran-1-on hergestellt werden.  
IR-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>): 1675 cm<sup>-1</sup>.

Beispiel 147

35

7-Hydroxy-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion

- 75 -

1,67 g 7-Hydroxy-3-methyl-phthalid (siehe Beispiel 101) und 2,17 g 2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-2,4-dithioxo-1,3,2,4-dithiadiphosphetan (Lawesson Reagens) werden in 8 ml Xylool 3 Stunden auf 138°C erhitzt. Das erkaltete  
 5 Reaktionsgut wird direkt über eine Kieselgelsäure [Laufmittel: Aethylacetat/n-Hexan (1:4)] filtriert, um das 7-Hydroxy-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion zu isolieren; Smp. 38-40°C; IR-Spektrum: 1624, 1604, 1368, 1330, 1304, 1165 cm<sup>-1</sup>; Massenspektrum: 180 (M<sup>+</sup>=100), 165 (58), 137  
 10 (24).

### III. Formulierungsbeispiele

#### Beispiel 148

15

Zur Herstellung eines 25% Spritzpulvers werden die nachstehend aufgeführten Bestandteile miteinander vermischt:

	<u>Gewichtsprozent</u>
20 Erfindungsgemäss Verbindung (Wirkstoff)	25
Kieselsäure, hydratisiert (Trägerstoff, Mahlhilfsmittel)	20
Natrium-laurylsulfat (Netzmittel)	2
Natrium-lignosulfonat (Dispergiermittel)	4
25 Kaolin (Trägerstoff)	<u>49</u>
	100

Es wird vorerst der flüssige bzw. geschmolzene Wirkstoff in einer Mahleinrichtung auf die vorgelegte Kiesel säure aufgetragen. Anschliessend werden die weiteren Bestandteile zugemischt, und das Gemisch wird unter Verwen-  
 30 dung einer Stiftmühle oder vergleichbaren Mahleinrichtung fein gemahlen.

- 76 -

Das resultierende Spritzpulver ergibt beim Einröhren in Wasser eine feine Suspension, die sich als gebrauchsfertige Spritzbrühe eignet.

5 Insbesondere erfindungsgemäße Verbindungen, die flüssig sind oder einen niederen Schmelzpunkt, also bis etwa 100°C, aufweisen, eignen sich als Wirkstoff in dieser Formulierung.

10

Beispiel 149

15 Erfindungsgemäße Verbindungen mit hohen Schmelzpunkten, also ab etwa 100°C, können vorzugsweise als Wirkstoffe in konzentrierteren Spritzpulvern verwendet werden, z.B. wie folgt:

	<u>Gewichtsprozent</u>
Erfindungsgemäße Verbindung (Wirkstoff)	75
Kieselsäure, hydratisiert (Trägerstoff,	
20 Mahlhilfsmittel)	1
Alkylnaphthalinsulfonat und Alkylcarboxylatsulfat als Natriumsalze, z.B. Morwett®	
EFW (De Soto) [Netzmittel]	2
Sulfoniertes Naphthalin-Formaldehyd-	
25 Kondensat, als Natriumsalz, z.B. Morwett®	
D-425 (De Soto) [Dispergiermittel]	10
Polyvinylpyrrolidon, z.B. PVP-K-30 (GAF Corp.) [Bindemittel]	1
Kaolin (Trägerstoff)	11

30

Die Bestandteile werden miteinander gemischt und unter Verwendung einer Stiftmühle oder vergleichbaren Mahleinrichtung, insbesondere einer Strahlmühle, fein gemahlen. Beim Einröhren in Wasser ergibt das resultierende Spritzpulver eine feine Suspension beliebiger Konzentration, die sich als gebrauchsfertige Spritzbrühe eignet.

- 77 -

Beispiel 150

Ein Spritzpulver, das auf dem obigen Formulierungsbeispiel (149) basiert, kann auch in ein dispergierbares Granulat übergeführt werden. Dazu wird das gemahlene Pulver in einer geeigneten Granuliervorrichtung (z.B. Granulierteller, Mischtrommel, Intensivmischer oder Wirbelschichtgranulator) mit einer wässrigen Lösung des Bindemittels besprüht, bis sich Agglomerate gebildet haben. Danach wird das zugefügte Wasser in einem Trocknungsprozess wieder entfernt, und die Granulate der gewünschten Grösse werden ausgesiebt. Das resultierende Granulat hat gegenüber dem Spritzpulver verschiedene Vorteile (keine Staubbildung bei der Applikation, leichtere Dosierbarkeit dank besseren Fließeigenschaften). Die Applikation erfolgt nach Einführen des Präparates in Wasser und nach vollständigem Zerfall der Granulate in die Primärpartikel genau gleich wie beim Spritzpulver.

20

Beispiel 151

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind in den gängigen organischen Lösungsmitteln beschränkt löslich. Demgemäß sind nur emulgierbare Konzentrate von verhältnismässig tiefer Konzentration möglich; beispielsweise:

Erfindungsgemäße Verbindung (Wirkstoff)	125 g/l
Soprophor <sup>®</sup> BSU (Emulgator, Rhône-Poulenc)	300 g/l
30 N-Methyl-2-pyrrolidon (Lösungsmittel)	ad 1000 ml

Der Wirkstoff und der Emulgator werden unter Rühren ins Lösungsmittel eingetragen, und das Gemisch wird gerührt, bis eine homogene Lösung entsteht.

35

- 78 -

Das resultierende emulgierbare Konzentrat lässt sich in Wasser emulgieren und ergibt so eine gebrauchsfertige Spritzbrühe mit der gewünschten Konzentration.

5

Beispiel 152

Erfindungsgemäße Verbindungen mit einem Schmelzpunkt ab etwa 60°C können auch als sogenannte Suspensionskonzentrate ("Flowables") formuliert werden,  
10 beispielsweise:

Erfindungsgemäße Verbindung (Wirkstoff)	250 g/l
Aethylenglykol (Frostschutz)	80 g/l
Kieselsäure (Antiabsetzmittel)	5 g/l
15 Xanthan gum, z.B. Kelzan® (Kelco) [Verdickungsmittel]	2 g/l
Silicon-Entschäumer, z.B. Rhodorsil® 426 (Rhône-Poulenc)	5 g/l
Nonylphenol-polyäthoxylat (Netzmittel)	20 g/l
20 Sulfonierte Naphthalin-Formaldehyd-Kondensat als Natriumsalz, z.B. Morwett® D-425 (De Soto) (Dispergiermittel)	40 g/l
Wasser	ad 1000 ml

25 Die Formulierungshilfsstoffe werden in Wasser gelöst. In der Lösung wird der vorgemahlene Wirkstoff unter Rühren dispergiert. Die resultierende grobe Suspension wird nun einer Nassmahlung unterzogen (z.B. in einer Kolloid-Mühle, Rührwerkkugelmühle). Gegebenenfalls sind nun noch weitere  
30 Zusätze in kleinen Mengen möglich, wie Antischaummittel, Antiabsetzmittel und Biozide.

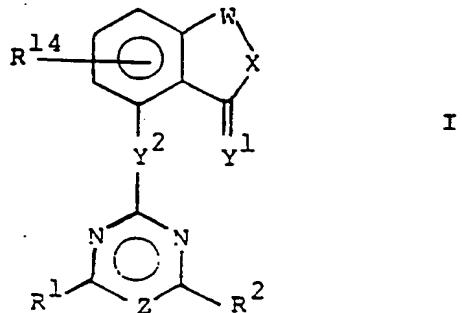
Das resultierende "Flowable" lässt sich zur Anwendung mit Wasser beliebig verdünnen und ergibt so eine  
35 gebrauchsfertige Spritzbrühe der gewünschten Konzentration.

- 79 -

Patentansprüche

## 1. Verbindungen der allgemeinen Formel

5

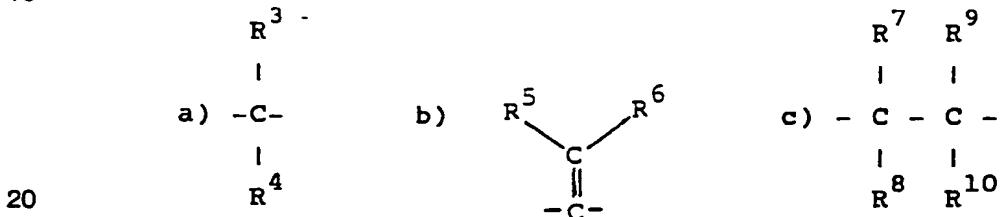


10

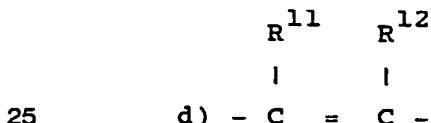
worin

W eine der zweiwertigen Gruppen a) - d)

15



20



- X, Y¹ und Y² jeweils Sauerstoff oder Schwefel,  
 Z CR¹³ oder Stickstoff,  
 R¹ Wasserstoff, Fluor, Chlor, C<sub>1-3</sub>-Alkyl, Halogenmethyl,  
 30 Methoxymethyl, C<sub>1-3</sub>-Alkoxy, Difluormethoxy oder  
 Methylthio,  
 R² Methyl, C<sub>1-2</sub>-Alkoxy, C<sub>1-2</sub>-Fluoralkoxy,  
 C<sub>1-2</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1-2</sub>-alkyl)amino oder  
 N-Methoxymethylamino,

35

- 80 -

- <sup>3</sup> R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>2-3</sub>-Alkenyl, C<sub>2-3</sub>-Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, C<sub>1-6</sub>-Alkylthio, Phenoxy, Phenylthio, Cyano, Rhodano, Formyl, Carboxy, C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Formyloxy, C<sub>2-5</sub>-Alkanoyloxy, C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyloxy, C<sub>2-3</sub>-Alkylcarbamoyloxy, Di(C<sub>1-2</sub>-alkyl)carbamoyloxy oder
- 5 10 Di(C<sub>1-2</sub>-alkoxy)phosphonyl.
- R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1-6</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl,
- R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1-6</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
- R<sup>6</sup> Wasserstoff oder Methyl,
- 15 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1-3</sub>-Alkyl,
- R<sup>10</sup> Wasserstoff oder C<sub>1-3</sub>-Alkoxy,
- R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1-3</sub>-Alkyl,
- 20 R<sup>13</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl
- und
- R<sup>14</sup> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-2</sub>-Alkyl oder C<sub>1-2</sub>-Alkoxy bedeuten.
- 25 2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin W eine Gruppe a)
- und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>2-3</sub>-Alkenyl, C<sub>2-3</sub>-Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Hydroxy, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, C<sub>1-6</sub>-Alkylthio, Phenoxy, Phenylthio, Cyano
- 30 oder C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyl und R<sup>4</sup> Wasserstoff oder C<sub>1-6</sub>-Alkyl bedeuten, oder R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1-6</sub>-Alkyl, Hydroxy, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, C<sub>1-6</sub>-Alkylthio, Phenoxy, Phenylthio oder Cyano und R<sup>4</sup> Trifluormethyl bedeuten; oder W eine Gruppe b), c) oder d)
- 35 bedeutet, worin R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen; und X Sauerstoff bedeutet, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> und Z die in

- 81 -

Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und R<sup>1</sup> Fluor,  
Chlor, C<sub>1-3</sub>-Alkyl, Fluormethyl, Methoxymethyl,  
C<sub>1-3</sub>-Alkoxy, Difluormethoxy oder Methylthio, R<sup>2</sup> Methyl,  
C<sub>1-2</sub>-Alkoxy oder C<sub>1-2</sub>-Fluoralkoxy und R<sup>14</sup> Wasserstoff  
5 bedeuten.

3. Verbindungen nach Anspruch 1, worin W eine Gruppe a)  
bedeutet, in der R<sup>3</sup> Wasserstoff, Vinyl, Aethinyl, Hydroxy,  
C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, mit Halogen, Vinyl, Aethinyl, C<sub>1-2</sub>-Alkoxy,  
10 Cyano, Carboxymethyl oder C<sub>2-3</sub>-Alkoxycarbonylmethyl  
substituiertes C<sub>1-2</sub>-Alkoxy, C<sub>1-2</sub>-Alkylthio, Cyano,  
Carboxy, C<sub>2-3</sub>-Alkoxycarbonyl oder Carbamoyl und R<sup>4</sup>  
Wasserstoff oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl bedeuten.

15 4. Verbindungen nach Anspruch 1, worin W eine Gruppe b)  
bedeutet, in der R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1-3</sub>-Alkyl und R<sup>6</sup>  
Wasserstoff bedeuten.

20 5. Verbindungen nach Anspruch 1, worin W eine Gruppe c)  
bedeutet, in der R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils Wasserstoff  
oder Methyl bedeuten.

25 6. Verbindungen nach Anspruch 1, worin W eine Gruppe d)  
bedeutet, in der R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> jeweils Wasserstoff oder  
Methyl bedeuten.

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin  
X und Y<sup>1</sup> jeweils Sauerstoff bedeuten.

30 8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin  
Y<sup>2</sup> Sauerstoff bedeutet.

35 9. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin  
Z CH oder Stickstoff bedeutet.

- 82 -

10. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
worin R<sup>1</sup> Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy oder  
Difluormethoxy und R<sup>2</sup> Methoxy, Aethoxy, Methylamino,  
Dimethylamino oder N-Methoxymethylamino bedeuten.

5

11. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
worin mindestens eines von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Methoxy bedeutet.

12. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11.  
10 worin R<sup>14</sup> Wasserstoff bedeutet.

13. Verbindungen nach Anspruch 1, ausgewählt aus der  
Gruppe

- 15        7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,  
            7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,  
            3-Aethyl-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,  
            7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-isopropyl-  
            phthalid.  
20        7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-phthalid,  
            7-[(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
            phthalid,  
            7-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
            phthalid.  
25        (Z)-3-Aethyliden-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-  
            phthalid,  
            8-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-isochroman  
            -1-on,  
            7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)thio]-3-methyl-phthalid,  
30        3-Aethoxy-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,  
            7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-3-  
            methyl-phthalid,  
            7-[(4-Chlor-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
            phthalid.  
35        7-[(4-Aethoxy-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
            phthalid.

- 83 -

7-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)thio]-3-methyl-phthalid,

7-[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,

5 3-Aethyl-7-[(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-phthalid,

8-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3,4-dimethyl-isochroman-2-on,

10 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methylthio-phthalid,

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-vinyl-phthalid,  
und 3-Cyano-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid.

14. Verbindungen nach Anspruch 1, ausgewählt aus der  
15 Gruppe

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3,6-dimethyl-phthalid,

20 3-Carbamoyl-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,

3-(2-Chloräthoxy)-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-propargyloxy-phthalid,

25 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-(n-propoxy)-phthalid,

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-(2-methoxy-äthoxy)-phthalid,

20 7-[(4-Methoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,  
7-[(4-Chlor-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-phthalid,

7-[(4-Dimethylamino-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,

35 7-[(4-Methoxy-6-methylamino-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,

7-[(4-Chlor-6-methylamino-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid.

- 84 -

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-hydroxy-phthalid,

3-Cyanomethoxy-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,

5 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-(methoxycarbonyl-methoxy)-phthalid,

3-Aethoxycarbonylmethyl-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,

10 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-2-benzothiophen-1(3H)-on,

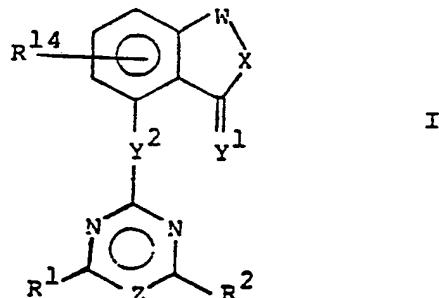
7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion und

15 7-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion.

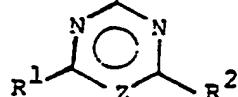
15

15. Unkräutbekämpfungsmittel und pflanzenwachstumsregulierendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel

20

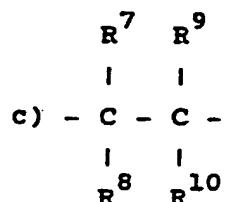
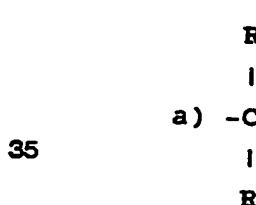


25



worin

30 W eine der zweiwertigen Gruppen a) - d)



$\begin{array}{c} \text{R}^{11} \quad \text{R}^{12} \\ | \qquad | \\ \text{d}) - \text{C} = \text{C} - \end{array}$

5            X, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> jeweils Sauerstoff oder Schwefel,  
 Z            CR<sup>13</sup> oder Stickstoff,  
 R<sup>1</sup>        Wasserstoff, Fluor, Chlor, C<sub>1-3</sub>-Alkyl, Halogenmethyl,  
 10          Methoxymethyl, C<sub>1-3</sub>-Alkoxy, Difluormethoxy oder  
 Methylthio,  
 R<sup>2</sup>        Methyl, C<sub>1-2</sub>-Alkoxy, C<sub>1-2</sub>-Fluoralkoxy,  
 C<sub>1-2</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1-2</sub>-alkyl)amino oder  
 N-Methoxymethylamino,  
 15          R<sup>3</sup>      Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, gegebenenfalls  
 substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>2-3</sub>-Alkenyl,  
 C<sub>2-3</sub>-Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl,  
 Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkoxy,  
 C<sub>1-6</sub>-Alkylthio, Phenoxy, Phenylthio, Cyano, Rhodano,  
 20          Formyl, Carboxy, C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyl, Carbamoyl,  
 Formyloxy, C<sub>2-5</sub>-Alkanoyloxy,  
 C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyloxy, C<sub>2-3</sub>-Alkylcarbamoyloxy,  
 Di(C<sub>1-2</sub>-alkyl)carbamoyloxy oder  
 Di(C<sub>1-2</sub>-alkoxy)phosphonyl,  
 25          R<sup>4</sup>      Wasserstoff, C<sub>1-6</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl,  
 R<sup>5</sup>        Wasserstoff, C<sub>1-6</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls substi-  
 tuiertes Phenyl,  
 R<sup>6</sup>        Wasserstoff oder Methyl,  
 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>     R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder  
 30          C<sub>1-3</sub>-Alkyl,  
 R<sup>10</sup>       Wasserstoff oder C<sub>1-3</sub>-Alkoxy,  
 R<sup>11</sup>       und R<sup>12</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder  
 C<sub>1-3</sub>-Alkyl,  
 R<sup>13</sup>       Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl  
 35          und  
 R<sup>14</sup>       Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-2</sub>-Alkyl oder  
 C<sub>1-2</sub>-Alkoxy bedeuten.

- 86 -

sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

16. Mittel nach Anspruch 15 zur Bekämpfung von  
Unkräutern.

5

17. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 16, dadurch  
gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer  
aus der Gruppe

- 10        7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,  
          7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,  
          3-Aethyl-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,  
          7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-isopropyl-  
          phthalid,
- 15        7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-phthalid,  
          7-[(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
          phthalid,  
          7-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
          phthalid,
- 20        (Z)-3-Aethyliden-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-  
          phthalid,  
          8-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-isochroman  
          -1-on,  
          7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)thio]-3-methyl-phthalid,
- 25        3-Aethoxy-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,  
          7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-3-  
          methyl-phthalid,  
          7-[(4-Chlor-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
          phthalid,
- 30        7-[(4-Aethoxy-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-  
          phthalid,  
          7-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)thio]-3-methyl-  
          phthalid,
- 35        7-[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-  
          methyl-phthalid,  
          3-Aethyl-7-[(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-  
          phthalid.

- 87 -

- 8-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3,4-dimethyl-isochroman-2-on,  
7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methylthio-phthalid,  
5 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-vinyl-phthalid,  
und 3-Cyano-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,  
ausgewählten Verbindung sowie Formulierungshilfsstoffe  
enthält.
- 10 18. Unkrautbekämpfungsmittel und pflanzenwachstums-regulierendes Mittel nach Anspruch 15, dadurch gekenn-zeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer aus der Gruppe
- 15 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3,6-dimethyl-phthalid,  
3-Carbamoyl-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,  
3-(2-Chloräthoxy)-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-  
20 phthalid,  
7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-propargyloxy-phthalid,  
7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-(n-propoxy)-  
phthalid,  
25 7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-(2-methoxy-äthoxy)-phthalid,  
7-[(4-Methoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-phthalid,  
7-[(4-Chlor-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methoxy-phthalid,  
30 7-[(4-Dimethylamino-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-  
3-methyl-phthalid,  
7-[(4-Methoxy-6-methylamino-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-  
methyl-phthalid,  
7-[(4-Chlor-6-methylamino-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-  
35 methyl-phthalid,  
7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-hydroxy-phthalid.

- 88 -

3-Cyanomethoxy-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid.

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-(methoxycarbonyl-methoxy)-phthalid,

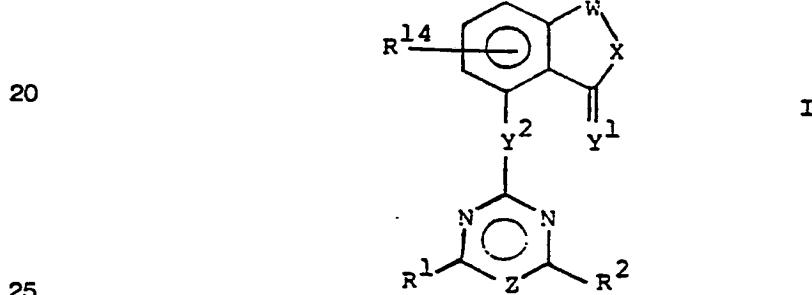
5       3-Aethoxycarbonylmethyl-7-[(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-phthalid,

7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-2-benzothiophen-1(3H)-on,

10      7-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)oxy]-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion und

15      7-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)oxy]-3-methyl-isobenzofuran-1(3H)-thion ausgewählten Verbindung sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

15      19. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel

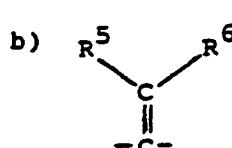


worin

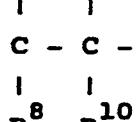
W      eine der zweiwertigen Gruppen a) - d)

30

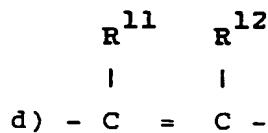
R³  
|  
a) -C-



R⁷     R⁹  
|            |  
c) - C - C -

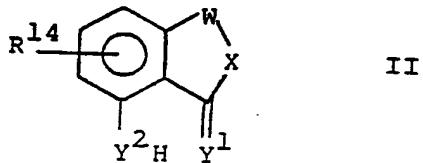


- 89 -



- 5 X, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> jeweils Sauerstoff oder Schwefel,  
   Z<sup>13</sup> CR oder Stickstoff,  
   R<sup>1</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, C<sub>1-3</sub>-Alkyl, Halogenmethyl,  
     Methoxymethyl, C<sub>1-3</sub>-Alkoxy, Difluormethoxy oder  
     Methylthio,
- 10 R<sup>2</sup> Methyl, C<sub>1-2</sub>-Alkoxy, C<sub>1-2</sub>-Fluoralkoxy,  
     C<sub>1-2</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1-2</sub>-alkyl)amino oder  
     N-Methoxymethylamino,
- R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, gegebenenfalls  
     substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>2-3</sub>-Alkenyl,  
 15 C<sub>2-3</sub>-Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl,  
     Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkoxy,  
     C<sub>1-6</sub>-Alkylthio, Phenoxy, Phenylthio, Cyano, Rhodano,  
     Formyl, Carboxy, C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyl, Carbamoyl,  
     Formyloxy, C<sub>2-5</sub>-Alkanoyloxy,
- 20 C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyloxy, C<sub>2-3</sub>-Alkylcarbamoyloxy,  
     Di(C<sub>1-2</sub>-alkyl)carbamoyloxy oder  
     Di(C<sub>1-2</sub>-alkoxy)phosphonyl.
- R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1-6</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl,  
   R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1-6</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls substi-  
 25 tuiertes Phenyl,
- R<sup>6</sup> Wasserstoff oder Methyl,  
   R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder  
     C<sub>1-3</sub>-Alkyl,
- R<sup>10</sup> Wasserstoff oder C<sub>1-3</sub>-Alkoxy,  
 30 R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder  
     C<sub>1-3</sub>-Alkyl,  
   R<sup>13</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl  
   und  
   R<sup>14</sup> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-2</sub>-Alkyl oder  
 35 C<sub>1-2</sub>-Alkoxy bedeuten,  
     dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der  
     allgemeinen Formel

- 90 -

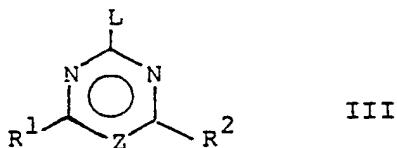


5

worin W, X, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> und R<sup>14</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

10



15

worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und L eine Abgangsgruppe bedeutet, umgesetzt.

- 20 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Herstellung einer Verbindung der Formel I dient, worin W eine Gruppe a) und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>2-3</sub>-Alkenyl, C<sub>2-3</sub>-Alkinyl, gegebenenfalls
- 25 substituiertes Phenyl, Hydroxy, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, C<sub>1-6</sub>-Alkylthio, Phenoxy, Phenylthio, Cyano oder C<sub>2-5</sub>-Alkoxycarbonyl und R<sup>4</sup> Wasserstoff oder C<sub>1-6</sub>-Alkyl bedeuten, oder R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1-6</sub>-Alkyl, Hydroxy, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, C<sub>1-6</sub>-Alkylthio,
- 30 Phenoxy, Phenylthio oder Cyano und R<sup>4</sup> Trifluormethyl bedeuten; oder W eine Gruppe b), c) oder d) bedeutet, worin R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> die in Anspruch 19 angegebenen Bedeutungen besitzen; und X Sauerstoff bedeutet, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> und Z die in Anspruch 19 angegebenen Bedeutungen besitzen und R<sup>1</sup> Fluor, Chlor, C<sub>1-3</sub>-Alkyl, Fluormethyl, Methoxymethyl, C<sub>1-3</sub>-Alkoxy, Difluormethoxy oder Methylthio, R<sup>2</sup> Methyl, C<sub>1-2</sub>-Alkoxy

- 91 -

oder  $C_{1-2}$ -Fluoralkoxy und R<sup>14</sup> Wasserstoff bedeuten.

21. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern und zur Regulation des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet,  
5 dass man das gegen Unkräuter zu schützende Gut und/oder die Unkräuter bzw. die Pflanzen mit einer wirksamen Menge einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1, 3 bis 6, 10, 11 und 14 bzw. eines Mittels gemäss Anspruch 15, 16 oder 18 behandelt.

10

22. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, dass man das gegen Unkräuter zu schützende Gut und/oder die Unkräuter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 2, 7 bis 9, 12 und 13 bzw. eines Mittels gemäss Anspruch 17 behandelt.

23. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1, 3 bis 6, 10, 11 und 14 bzw. eines Mittels gemäss Anspruch 15, 16 oder 18 zur Bekämpfung von Unkräutern  
20 oder zur Regulation des Pflanzenwachstums.

24. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 2, 7 bis 9, 12 und 13 bzw. eines Mittels gemäss Anspruch 17 zur Bekämpfung von Unkräutern.

25

\*\*\*

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH90/00222

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) \*

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl<sup>5</sup>: C07D 405/12, C07D 409/12, A01N 43/54, A01N 43/66

## II. FIELDS SEARCHED

### Minimum Documentation Searched 7

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl <sup>5</sup> :	C07D 405/00, C07D 409/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched 8

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT\*

Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. 13
Y	EP, A, 0287079 (KUMIAI CHEMICAL IND.) 19 October 1988 see the whole document	1-24
Y	EP, A, 0336494 (SHELL) 11 October 1989 see the whole document	1-24
Y	EP, A, 0299446 (AMERICAN CYANAMID) 18 January 1989 see the whole document	1-24
Y	EP, A, 0145078 (SHELL) 19 June 1985 see the whole document	1-24

\* Special categories of cited documents: <sup>10</sup>

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

28 November 1990 (28.11.90)

Date of Mailing of this International Search Report

20 December 1990 (20.12.90)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

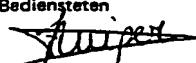
CH 9000222  
SA 40003

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 12/12/90  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A- 0287079	19-10-88	JP-A-	63258464	25-10-88
		JP-A-	1093576	12-04-89
		US-A-	4889552	26-12-89
EP-A- 0336494	11-10-89	AU-A-	3247689	12-10-89
		JP-A-	1305070	08-12-89
EP-A- 0299446	18-01-89	US-A-	4911754	27-03-90
		AU-A-	1910988	19-01-89
		JP-A-	1093584	12-04-89
EP-A- 0145078	19-06-85	AU-B-	584866	08-06-89
		AU-A-	3600184	13-06-85
		CA-A-	1270832	26-06-90
		DE-A-	3474547	17-11-88
		JP-A-	60132928	16-07-85
		OA-A-	7880	20-11-86
		SU-A-	1314947	30-05-87

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/CH 90/00222

<b>I. KLASSEKIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>Int.Cl<sup>5</sup> C 07 D 405/12, C 07 D 409/12, A 01 N 43/54, A 01 N 43/66</b>		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationsymbole	
<b>Int.Cl.<sup>5</sup></b>	<b>C 07 D 405/00, C 07 D 409/00</b>	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
Y	EP, A, 0287079 (KUMIAI CHEMICAL IND.) 19. Oktober 1988 siehe das ganze Dokument --	1-24
Y	EP, A, 0336494 (SHELL) 11. Oktober 1989 siehe das ganze Dokument --	1-24
Y	EP, A, 0299446 (AMERICAN CYANAMID) 18. Januar 1989 siehe das ganze Dokument --	1-24
Y	EP, A, 0145078 (SHELL) 19. Juni 1985 siehe das ganze Dokument -----	1-24
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die dem allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
28. November 1990	20 DEC 1990	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevoilächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	Mme N. KUIPER 	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

**CH 9000222  
SA 40003**

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 12/12/90

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0287079	19-10-88	JP-A- 63258464 JP-A- 1093576 US-A- 4889552	25-10-88 12-04-89 26-12-89
EP-A- 0336494	11-10-89	AU-A- 3247689 JP-A- 1305070	12-10-89 08-12-89
EP-A- 0299446	18-01-89	US-A- 4911754 AU-A- 1910988 JP-A- 1093584	27-03-90 19-01-89 12-04-89
EP-A- 0145078	19-06-85	AU-B- 584866 AU-A- 3600184 CA-A- 1270832 DE-A- 3474547 JP-A- 60132928 OA-A- 7880 SU-A- 1314947	08-06-89 13-06-85 26-06-90 17-11-88 16-07-85 20-11-86 30-05-87

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**